

**IMAGE SENSORS MADE FROM ORGANIC SEMICONDUCTORS****Publication number:** JP2002502120T**Publication date:** 2002-01-22**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- international:** G02B5/20; H01L27/146; H01L27/30; H01L31/10;  
H01L49/02; H01L51/42; H01L51/30; G02B5/20;  
H01L27/146; H01L27/28; H01L31/10; H01L49/02;  
H01L51/42; H01L51/05; (IPC1-7): H01L27/146;  
G02B5/20; H01L31/08; H01L31/10; H01L49/02;  
H01L51/10

**- european:** H01L51/42F; H01L27/146F2M; H01L27/30D2;  
H01L51/42B; H01L51/42H; Y01N4/00

**Application number:** JP20000529741T 19990202

**Priority number(s):** US19980073347P 19980202; WO1999US02242  
19990202

**Also published as:**

WO9939372 (A3)  
WO9939372 (A2)  
EP1051752 (A3)  
EP1051752 (A2)  
EP1051752 (A0)

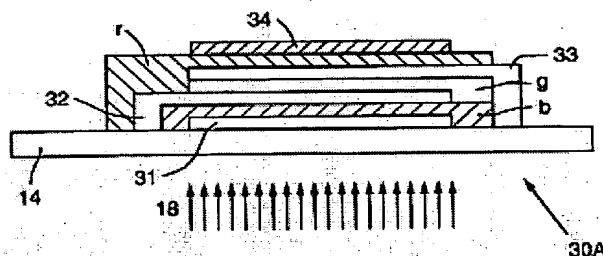
more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for JP2002502120T

Abstract of corresponding document: **WO9939372**

Image sensors with monochromatic or multi-color response made from organic semiconductors are disclosed. The image sensors are comprised of image sensing elements (pixels) each of which comprises a thin layer (or multiple layers) of organic semiconductor(s) sandwiched between conductive electrodes. These image sensors can be integrated or hybridized with electronic or optical devices on the same substrate or on different substrates. The electrical output signals from the image sensors resulting from the input image are probed by a circuit connected to the electrodes. The spectral response of the image sensing elements can be modified and adjusted to desired spectral profiles through material selection, through device thickness adjustment and/or through optical filtering. Several approaches for achieving red, green, and blue full-color detection are disclosed. Similar approaches can be used for multiple-band detection (wavelength multiplexing) in desired response profiles and in other selected spectral ranges.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2002-502120  
(P2002-502120A)

(43)公表日 平成14年1月22日(2002.1.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 27/146		G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/20	1 0 1	H 0 1 L 49/02	4 M 1 1 8
H 0 1 L 51/10		27/14	A 5 F 0 4 9
31/08		31/08	T 5 F 0 8 8
31/10		31/10	D
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 74 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-529741(P2000-529741)  
(86)(22)出願日 平成11年2月2日(1999.2.2)  
(85)翻訳文提出日 平成12年8月2日(2000.8.2)  
(86)国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 0 2 2 4 2  
(87)国際公開番号 W O 9 9 / 3 9 3 7 2  
(87)国際公開日 平成11年8月5日(1999.8.5)  
(31)優先権主張番号 6 0 / 0 7 3 , 3 4 7  
(32)優先日 平成10年2月2日(1998.2.2)  
(33)優先権主張国 米国 (U S)

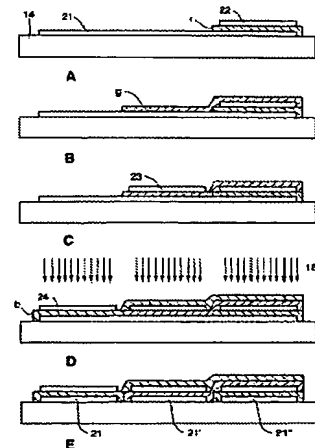
(71)出願人 ユニアックス コーポレーション  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117,  
サンタ バーバラ, コルトナ ドライ  
ブ 6780  
(72)発明者 ユ ガン  
アメリカ合衆国 93111 カリフォルニア  
州 サンタ バーバラ カミノ カンパー  
ナ 667  
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機半導体製画像センサ

(57)【要約】

有機半導体から作製されるモノクロまたは多色応答性を有する画像センサを開示する。この画像センサは、導電性電極間に挟持された有機半導体の薄層（または複数層）をそれぞれが有する画像感知素子（画素）からなる。前記画像センサは、同一基板上または異なる基板上で電子素子または光学素子と統合または混成させることができる。入力画像から生じる画像センサからの電気的出力信号を、電極に接続された回路によって調べる。画像感知素子のスペクトル応答性は、材料選択、素子の厚さ調節および／または光学フィルタ処理によって、変更および調節することができる。赤色、緑色および青色のフルカラー検出を行うための手法をいくつか開示する。同様の手法を、所望の応答プロファイルおよび他の選択されたスペクトル領域での多帯域検出（波長の多重化）に用いることもできる。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 共通基板上に配列された複数の有機光センサを有する高画素密度光画像センサであって、前記光センサがそれぞれ、一方の側が第1の電極で境界を画され、反対側が第2の電極で境界を画された有機半導体材料を有する活性層を有し、前記第1の電極と第2の電極を橋絡し、前記光センサによって感知される入射光に応答して光センサからの電氣的出力を検出することができる検出器を備えることを特徴とする画像センサ。

【請求項2】 前記入射光が複数のスペクトル帯域を有し、該複数のスペクトル帯域が感知されることを特徴とする請求項1に記載の画像センサ。

【請求項3】 複数波長の光を感知することができる感知素子であって、

- a. 基板と、
  - b. 前記基板上に配置された第1の電極と、
  - c. 前記第1の電極の第1の部分上に配置された複数波長のうちの第1の波長に対応する光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、
  - d. 第1の光活性有機材料層の上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、前記第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、前記第1の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第1のセンサを構成する、前記第2の電極と、
  - e. 前記第1の電極の第2の部分上に配置された複数波長のうちの第2の波長に対応する光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、
  - f. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第3の電極であって、前記第1の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第3の電極が、前記第2の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第2のセンサを構成する、前記第3の電極と
- を備えることを特徴とする感知素子。

【請求項4】 フルカラー視覚画像用に使用される感知素子であって、

- a. 基板と、
- b. 前記基板上に配置された第1の電極と、
- c. 前記第1の電極の第1の部分上に配置された約700nmに光学バンドギ

(3)

ャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、

d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、前記第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、赤色光が入射した時に電気信号を発生させることができる赤色センサを構成する、前記第2の電極と、

e. 前記第1の電極の第2の部分上に配置された約600nmに光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

f. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第3の電極であって、前記第1の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第3の電極が、緑色光が入射した時に電気信号を発生させることができる緑色センサを構成する、前記第3の電極と、

g. 前記第1の電極の第3の部分上に配置された約500nmに光学バンドギャップを有する第3の光活性有機材料の第3の層と、

h. 第3の光活性有機材料層上に配置された透明な第4の電極であって、前記第1の電極、前記第3の光活性有機材料層および前記第4の電極が、青色光が入射した時に電気信号を発生させることができる青色センサを構成する、前記第4の電極と、

を備え、フルカラー視覚画像用に使用されることを特徴とする請求項3に記載の感知素子。

【請求項5】 前記第1の電極の前記第1、第2および第3の部分が連続していることを特徴とする請求項4に記載の画像感知素子。

【請求項6】 前記第1の電極の前記第1、第2および第3の部分が分離していることを特徴とする請求項4に記載の画像感知素子。

【請求項7】 前記第2の光活性有機材料層が赤色センサを覆い、そして短波長カットフィルタとして機能し、前記第3の光活性有機材料層が青色センサおよび緑色センサを覆い、そして中間波長カットフィルタとして機能することを特徴とする請求項4に記載の画像感知素子。

【請求項8】 複数波長の光を感知することができる感知素子であって、

a. 透明基板と、

(4)

- b. 前記基板上に配置された透明な第1の電極と、
  - c. 前記第1の電極の第1の部分上に配置された複数波長のうちの第1の波長に対応する光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、
  - d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、前記第1の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第1のセンサを構成する、前記第2の電極と、さらに
  - e. 前記第1の電極の第2の部分上に配置された複数波長のうちの第2の波長に対応する光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、
  - f. 第2の光活性有機材料層上に配置された第3の電極であって、前記第1の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第3の電極が、前記第2の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第2のセンサを構成する、前記第3の電極と
- を備えることを特徴とする感知素子。

【請求項9】 フルカラー視覚画像感知用に使用される感知素子であって、

- a. 透明基板と、
- b. 前記基板上に配置された第1の透明電極と、
- c. 前記第1の電極の第1の部分上に配置された約500nmに光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、
- d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、青色光が入射した時に電気信号を発生させることができる青色センサを構成する、前記第2の電極と、
- e. 前記第1の電極の第2の部分上に配置された約600nmに光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、
- f. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第3の電極であって、前記第1の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第3の電極が、緑色光が入射した時に電気信号を発生させることができる緑色センサを構成する、前記第3の電極と、

(5)

g. 前記第1の電極の第3の部分上に配置された約700nmに光学バンドギャップを有する第3の光活性有機材料の第3の層と、

h. 第3の光活性有機材料層上に配置された第4の電極であって、前記第1の電極、前記第3の光活性有機材料層および前記第4の電極が、赤色光が入射した時に電気信号を発生させることができる赤色センサを構成する、前記第4の電極と

を備え、フルカラー視覚画像感知用に使用されることを特徴とする請求項8に記載の感知素子。

【請求項10】 前記第2の光活性有機材料層が青色センサを覆い、そして中間波長カットフィルタとして機能し、前記第1の光活性有機材料層が青色センサおよび緑色センサを覆い、そして短波長カットフィルタとして機能することを特徴とする請求項9に記載の画像感知素子。

【請求項11】 複数波長の光を感知することができる感知素子であって、

a. 基板と、

b. 前記基板上に配置された第1の電極と、

c. 前記第1の電極上に配置された複数波長のうちの第1の波長に対応する光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、

d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、前記第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、前記第1の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第1のセンサを構成する、前記第2の電極と、

e. 前記透明な第2の電極上に配置された複数波長のうちの第2の波長に対応する光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

f. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第3の電極であって、前記第2の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第3の電極が、前記第2の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第2のセンサを構成する、前記第3の電極と

を備えることを特徴とする感知素子。

【請求項12】 フルカラー視覚画像感知用に使用される感知素子であって

(6)

- 、
- a. 基板と、
  - b. 前記基板上に配置された第 1 の電極と、
  - c. 前記第 1 の電極上に配置された約 700 nm に光学バンドギャップを有する第 1 の光活性有機材料の第 1 の層と、
  - d. 第 1 の光活性有機材料層上に配置された透明な第 2 の電極であって、前記第 1 の電極、第 1 の光活性有機材料の第 1 の層および前記第 2 の電極が、赤色光が入射した時に電気信号を発生させることができる赤色センサを構成する、前記第 2 の電極と、
  - e. 前記第 2 の電極上に配置された約 600 nm に光学バンドギャップを有する第 2 の光活性有機材料の第 2 の層と、
  - f. 第 2 の光活性有機材料層上に配置された透明な第 3 の電極であって、前記第 2 の電極、前記第 2 の光活性有機材料層および前記第 3 の電極が、緑色光が入射した時に電気信号を発生させることができる緑色センサを構成する、前記第 3 の電極と、
  - g. 前記第 3 部分電極上に配置された約 500 nm に光学バンドギャップを有する第 3 の光活性有機材料の第 3 の層と、
  - h. 第 3 の光活性有機材料層上に配置された透明な第 4 の電極であって、前記第 3 の電極、前記第 3 の光活性有機材料層および前記第 4 の電極が、青色光が入射した時に電気信号を発生させることができる青色センサを構成する、前記第 4 の電極と
- を備え、フルカラー視覚画像感知用に使用されることを特徴とする請求項 11 に記載の感知素子。

【請求項 13】 複数波長の光を感知することができる感知素子であって、

- a. 透明基板と、
- b. 前記基板上に配置された透明な第 1 の電極と、
- c. 前記第 1 の電極上に配置された複数波長のうちの第 1 の波長に対応する光学バンドギャップを有する第 1 の光活性有機材料の第 1 の層と、
- d. 第 1 の光活性有機材料層上に配置された透明な第 2 の電極であって、前記

(7)

第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、前記第1の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第1のセンサを構成する、前記第2の電極と、

e. 前記第2の電極上に配置された新たな波長のうちの第2の波長に対応する光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

f. 第2の光活性有機材料層上に配置された第3の電極であって、前記第1の電極、前記第2の光活性材料層および前記第3の電極が、前記第2の波長の電磁放射線が入射した時に電気信号を発生させることができる第2のセンサを構成する、前記第3の電極と  
を備えることを特徴とする感知素子。

【請求項14】 フルカラー視覚画像感知用に使用される感知素子であって

a. 透明基板と、

b. 前記基板上に配置された第1の透明電極と、

c. 前記第1の電極上に配置された約500nmに光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、

d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、青色光が入射した時に電気信号を発生させることができる青色センサを構成する、前記第2の電極と、

e. 前記第2の電極上に配置された約600nmに光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

f. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第3の電極であって、前記第2の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第3の電極が、緑色光が入射した時に電気信号を発生させることができる緑色センサを構成する、前記第3の電極と、

g. 前記第3の電極上に配置された約700nmに光学バンドギャップを有する第3の光活性有機材料の第3の層と、

h. 第3の光活性有機材料層上に配置された第4の電極であって、前記第3の



(8)

電極、前記第3の光活性有機材料層および前記第4の電極が、赤色光が入射した時に電気信号を発生させることができる赤色センサを構成する、前記第4の電極と

を備え、フルカラー視覚画像感知用に使用されることを特徴とする請求項13に記載の感知素子。

【請求項15】 複数波長の光を感知することができる感知素子であって、

a. 基板と、

b. 前記基板上に配置された第1の電極と、

c. 前記第1の電極上に配置された複数波長のうちの第1の波長に対応する光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、

d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、前記第1の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第1のセンサを構成する、前記第2の電極と、

e. 前記第2の透明電極上に配置された誘電体層と、

f. 前記誘電体層上に配置された透明な第3の電極と、

g. 前記第3の電極上に配置された複数波長のうちの第2の波長に対応する光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

h. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第4の電極であって、前記第3の電極、前記第2の光活性有機材料の第2の層および前記第4の電極が、前記第2の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第2のセンサを構成する、前記第4の電極と

を備えることを特徴とする感知素子。

【請求項16】 フルカラー視覚画像感知用に使用される感知素子であって、

a. 基板と、

b. 前記基板上に配置された第1の電極と、

c. 前記第1の電極上に配置された約700nmに光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、

(9)

d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、赤色光が入射した時に電気信号を発生させることができる赤色センサを構成する、前記第2の電極と、

e. 前記第2の透明電極上に配置された第1の誘電体層と、

f. 前記第1の誘電体層上に配置された透明な第3の電極と、

g. 前記第3の電極上に配置された約600nmに光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

h. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第4の電極であって、前記第3の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第4の電極が、緑色光が入射した時に電気信号を発生させることができる緑色センサを構成する、前記第4の電極と、

i. 前記第4の電極上に配置された第2の誘電体層と、

j. 前記第2の誘電体層上に配置された透明な第5の電極と、

k. 前記第5部分電極上に配置された約500nmに光学バンドギャップを有する第3の光活性有機材料の第3の層と、

l. 第3の光活性有機材料層上に配置された透明な第6の電極であって、前記第5の電極、前記第3の光活性有機材料層および前記第6の電極が、青色光が入射した時に電気信号を発生させることができる青色センサを構成する、前記第6の電極と

を備え、フルカラー視覚画像感知用に使用されることを特徴とする請求項15に記載の感知素子。

【請求項17】 複数波長の光を感知することができる感知素子であって、

a. 透明基板と、

b. 前記基板上に配置された第1の透明電極と、

c. 前記第1の電極上に配置された複数波長のうちの第1の波長に対応する光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、

d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、前記第

(10)

1の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第1のセンサを構成する、前記第2の電極と、

e. 前記第2の透明電極上に配置された誘電体層と、

f. 前記誘電体層上に配置された透明な第3の電極と、

g. 前記第3の電極上に配置された複数波長のうちの第2の波長に対応する光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

h. 第2の光活性有機材料層上に配置された第4の電極であって、前記第3の電極、前記第2の光活性有機材料の第2の層および前記第4の電極が、前記第2の波長の光が入射した時に電気信号を発生させることができる第2のセンサを構成する、前記第4の電極と

を備えることを特徴とする感知素子。

【請求項18】 フルカラー視覚画像感知用に使用される感知素子であって

a. 透明基板と、

b. 前記基板上に配置された第1の透明電極と、

c. 前記第1の電極上に配置された約700nmに光学バンドギャップを有する第1の光活性有機材料の第1の層と、

d. 第1の光活性有機材料層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の第1の層および前記第2の電極が、赤色光が入射した時に電気信号を発生させることができる赤色センサを構成する、前記第2の透明電極と、

e. 前記第2の透明電極上に配置された第1の誘電体層と、

f. 前記第1の誘電体層上に配置された透明な第3の電極と、

g. 前記第3の電極上に配置された約600nmに光学バンドギャップを有する第2の光活性有機材料の第2の層と、

h. 第2の光活性有機材料層上に配置された透明な第4の電極であって、前記第3の電極、前記第2の光活性有機材料層および前記第4の電極が、緑色光が入射した時に電気信号を発生させることができる緑色センサを構成する、前記第4の電極と、

(11)

i. 前記第4の電極上に配置された第2の誘電体層と、  
j. 前記第2の誘電体層上に配置された透明な第5の電極と、  
k. 前記第5部分電極上に配置された約500nmに光学バンドギャップを有する第3の光活性有機材料の第3の層と、

l. 第3の光活性有機材料層上に配置された第6の電極とを備え、前記第5の電極、前記第3の光活性有機材料層および前記第6の電極が、青色光が入射した時に電気信号を発生させることができる青色センサを構成する、前記第6の電極と  
を備え、フルカラー視覚画像感知用に使用されることを特徴とする請求項15に記載の感知素子。

【請求項19】 複数波長の光を感知することができる感知素子であって、

a. 第1の電極と、  
b. 前記第1の電極上に配置された光活性有機材料の層と、  
c. 前記光活性有機材料の層上に配置された透明な第2の電極であって、前記第1の電極、第1の光活性有機材料の層および前記第2の電極が、数種の波長を有する光ビームが前記第2の電極に入射した時に電気信号を発生させることができるセンサを構成する、前記第2の電極と

1回で前記数種の波長の一部のみが前記第2の電極に入射するように、前記光ビームにおける前記数種の波長間で弁別を行う手段と  
を有することを特徴とする感知素子。

【請求項20】 前記弁別手段がフィルタであることを特徴とする請求項19に記載の感知素子。

【請求項21】 前記弁別手段が複数のフィルタであることを特徴とする請求項19に記載の感知素子。

【請求項22】 前記弁別手段が可変カラーフィルタであることを特徴とする請求項19に記載の感知素子。

【請求項23】 前記可変カラーフィルタが、液晶層の境界を画する第1のフィルタ電極と第2のフィルタ電極からなる液晶フィルタであり、前記液晶層が前記第1のフィルタ電極および前記第2のフィルタ電極間にバイアス電圧を印加

する手段を有し、前記バイアス電圧が、前記可変カラーフィルタを通過する光の波長を変えることを特徴とする請求項 19 に記載の感知素子。

【請求項 24】 前記弁別手段がエタロンを備えることを特徴とする請求項 19 に記載の感知素子。

【請求項 25】 前記弁別手段が、異なる波長を透過する複数のエタロンを備えることを特徴とする請求項 19 に記載の感知素子。

【請求項 26】 前記弁別手段が、分離された波長の一部を感知するセンサを有する、光ビームを個別の波長に分離するための回折装置を備えることを特徴とする請求項 19 に記載の感知素子。

【請求項 27】 前記回折装置がプリズムを備えることを特徴とする請求項 26 に記載の感知素子。

【請求項 28】 前記回折装置が格子を備えることを特徴とする請求項 26 に記載の感知素子。

【請求項 29】 個々の波長を感知する個々のセンサで弁別を行うための共通手段を有する複数の画像センサを備えることを特徴とする請求項 26 に記載の感知素子。

【請求項 30】 前記 1 以上の電極が導電性有機材料を含むことを特徴とする請求項 3 から 29 のいずれかに記載の感知素子。

【請求項 31】 前記 1 以上の電極が金属を含むことを特徴とする請求項 3 から 29 のいずれかに記載の感知素子。

【請求項 32】 前記光活性有機材料が、有機金属分子、共役ポリマーおよび半導体ポリマーからなる群から選択された材料を含むことを特徴とする請求項 3 から 29 のいずれかに記載の感知素子。

【請求項 33】 前記光活性有機材料が共役半導体ポリマーを含むことを特徴とする請求項 3 から 29 のいずれかに記載の感知素子。

【請求項 34】 前記電極と該電極に隣接する光活性有機材料層との間に緩衝層をさらに備えることを特徴とする請求項 3 から 29 のいずれかに記載の感知素子。

【請求項 35】 前記緩衝層が、ポリアニリン (PANI)、ポリピロール

(13)

(PPy) およびポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホネート (PEDT-OSS) などの導電性ポリマー；有機分子または有機金属分子の薄層；LiF、NaF、BaO、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、他の金属フロレット、金属酸化物および金属亜硫酸塩などの無機化合物の薄層、あるいは無機金属または合金の薄層を含むことを特徴とする請求項34に記載の感知素子。

【請求項36】 前記電極中に光学ミラーが組み込まれることでミラー／有機材料層／ミラーが微細空洞を形成し、共振波長で選択的応答を有することを特徴とする請求項3から29のいずれかに記載の感知素子。

【請求項37】 前記光学ミラーが、それぞれ異なる誘電率をもつように選択され、交互に配置されてDBRミラーを形成する無機および／または有機絶縁（誘電体）層を備えることを特徴とする請求項36に記載の感知素子。

【請求項38】 前記支持基板が、感知素子と混成化されたスイッチ回路を備えることを特徴とする請求項3から29のいずれかに記載の感知素子。

【請求項39】 請求項3から29のいずれかに記載の感知素子を備える画素化光検出器。

(14)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、1998年2月2日出願の米国仮出願第60/073,347号の利益を請求する。

【0002】

(連邦助成の研究開発に関する記述)

本発明は、一部、国防総省の認可第N00421-97-C-1075号として政府の助成を受けて行われた。政府は本発明に対して、ある種の権限を有する。

【0003】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は、電子カメラおよび他の関連する用途で有用な固体撮像素子に関する。本発明は、組み立ててモノクロまたはフルカラーの画像感知装置用アレイとされる高感度画像感知素子類を提供するものである。その画像エレメントは、仕事関数が異なるかまたは同様である2個の導電性電極間に挟持された有機半導体の薄層（単層または複数層）からなる。画像信号は、2個の電極に接続された回路によって調べることができる。材料の選択、装置厚さの調節および／または光学的フィルタ処理によって、画像センサのスペクトル応答を変更および調節して、所望のスペクトルプロファイルを得ることができる。赤色、緑色および青色の検出あるいは他の所望のスペクトル範囲での複数色の検出を行うためのいくつかの手法が開示されている。これらの感知素子は、他の電子装置または光学装置と統合または混成させることができる。

【0004】

(現況技術)

いくつかの種類の画像センサ装置が、固体材料での光学－電子的効果に基づいて開発されている。例を挙げると、電荷結合素子（CCD）、CMOS技術によって製造される活性光センサアレイ、ならびに非晶質シリコン光電池のマトリク

(15)

スと薄層電界効果トランジスタTFTのマトリクスを組み合わせることで製造される大型画像センサなどがある[R. A. Street, J. Wu, R. Weisfield, S. E. NelsonおよびP. Nylénらによる、Spring Meeting of Materials Research Society, San Francisco, April 17-21 (1995); J. Yorkstonらによる、Mat. Res. Soc. Sym. Proc. 116, 258 (1992); R. A. Streetによる、Bulletin of Materials Research Society 11 (17), 20 (1992); L. E. AntonukおよびR. A. Streetらによる、米国特許第5, 262, 649号(1993); R. A. Streetによる、米国特許第5, 164, 809号(1992)]。CCDは集積装置であり、入射光強度によって発生する蓄積電荷を各画素列の端部に順次送る。この動作機構は、材料品質と加工条件に対して厳しい要求を課するものである。そのような要件のために、CCDアレイはコスト高となり(0.75インチ~1インチの寸法のCCDカメラで約 $10^3 \sim 10^4$ ドル)、したがって市販のCCDは1インチ未満(sub-inch)の寸法に限定されている。

## 【0005】

最近、極微細解像度に対するCMOS技術の進展を受けて、シリコンウェハ上でのCMOS技術による活性画素光センサについての研究および開発が再度活発に行われるようになった[最近の進歩についての総説は、Eric J. Lernerによる、Laser Focus World 32 (12) 54, 1996を参照されたい]。CMOS技術により、光電池を駆動回路およびタイミング回路の両方と組み合わせることで、単一チップの画像カメラを実現できるようになる。しかしながら、最新のCMOS技術(解像度 $< 0.3 \mu\text{m}$ )を用いてもなお、光電池に利用可能なスペースは限られている(一般に、画素面積の50%よりかなり小さい)。画素面積のほとんどが、駆動回路のために必要とされる電子部品(電界効果トランジスタなど)によって占有されている。同じ問題によって、高画素密度( $> 100 \text{ dpi}$ )画像感知用途で使用するよう設計されるアクティブTFTマトリクスにも制限が加わる。充填比(センサ面積/ピッチ面積



(16)

の比)を100%近くまで高めるには、CMOS技術またはTFT技術によって製造された駆動画素の上部で、アレイの各エレメントを混成することができるような、高感度で加工可能な薄層光センサアレイ(各センサを画像エレメントと称する場合が多い)が望まれる。

## 【0006】

有機半導体で製造された光ダイオードは、そのような用途に有望な候補製品である。有機分子と共役ポリマーを用いたダイオードの作製について1980年代に初期の報告があったが、認められた光応答性は比較的小さいものであった[有機光ダイオードについての初期の研究に関する総説については、G. A. Chamberlainによる、Solar Cells 8, 47 (1983)を参照されたい]。1990年代になると、感光材料として共役ポリマーを用いる進歩があった[ポリ(フェニレンビニレン)、すなわちPPVおよびその誘導体における光応答性に関しては、例えば、S. Karg, W. Riess, V. DyakonovおよびM. Schwoererらによる、Synth. Metals 54, 427 (1993); H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. JenekheおよびM. Stolkらによる、Synth. Metals 64, 265 (1994); G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1540 (1994); R. N. Marks, J. J. M. Hall, D. D. C. Bradley, R. H. FriendおよびA. B. Holmesらによる、J. Phys.: Condens. Matter 6, 1379 (1994); A. J. HeegerおよびG. Yuらによる米国特許第5, 504, 323号(April, 1996); R. H. Friend, A. B. Holmes, D. D. C. BradleyおよびR. N. Marksらによる、米国特許第5, 523, 555号(June, 1996)を参照されたい]。

## 【0007】

最近の進歩から、有機光ダイオードにおける光感度は逆バイアス下で高めることが可能であることが明らかになっており、10Vの逆バイアス(430nm)

(17)

でITO/MEH-PPV/Ca薄膜素子において約90mA/ワットが認められ、それは $>20\% \text{el/ph}$ の量子効率に対応するものであった[G. Yu, C. ZhangおよびA. J. Heegerらによる、Appl. Phys. Lett., 64, 1540 (1994); A. J. HeegerおよびG. Yuらによる、米国特許第5, 504, 323号(April 2, 1996)]。ポリ(3-オクチルチオフェン)を用いて作製した光ダイオードでは、-15Vのバイアス下に、ほとんどの可視スペクトル領域で0.3A/ワットより高い光感度が認められ、青色スペクトル領域での量子効率は $80\% \text{el/ph}$ を超えていた[G. Yu, H. PakbazおよびA. J. Heegerらによる、Appl. Phys. Lett., 64, 3422 (1994)]。

## 【0008】

低バイアス場での有機半導体における光感度は、励起状態電荷移動により、例えばC<sub>60</sub>またはその誘導体などの受容体で半導体ポリマーの感度を上げることで高めることができる[N. S. SariciftciおよびA. J. Heegerらによる米国特許第5, 331, 183号(July 19, 1994); N. S. SariciftciおよびA. J. Heegerらによる米国特許第5, 454, 880号(Oct 3, 1995); N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. HeegerおよびF. Wudlらによる、Science 258, 1474 (1992); L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. HeegerおよびF. Wudlらによる、Phys. Rev. B 47, 13835 (1993); N. S. SariciftciおよびA. J. Heegerらによる、Intern. J. Mod. Phys. B 8, 237 (1994)]。光誘導電荷移動によって、早期の再結合が防止され、電荷分離が安定化することで、その後の収集におけるキャリア量子収率が高くなる[B. Kraabel, C. H. Lee, D. McBranch, D. Moses, N. S. SariciftciおよびA. J. Heegerらによる、Chem. Phys. Lett. 213, 389 (1993); N. S. Sariciftci, D. Braun, C. ZhangおよびA. J. Heegerらによる、

(18)

Appl. Phys. Letters 62, 585 (1993); B. Kraabel, D. McBranch, N. S. Sariciftci, D. MosesおよびA. J. Heegerらによる、Phys. Rev. B 50, 18543 (1994); C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. HeegerおよびF. Wudlらによる、Phys. Rev. B. 48, 15425 (1993) ]。電荷移動ブレンドを光ダイオードにおける感光材料として用いることで、2 Vのみの逆バイアスで、430 nmにおいて0.2~0.3 A/Wの外部光感度および50~80 % el/phの外部量子収率が得られている [G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. WudlおよびA. J. Heegerらによる、Science 270, 1789 (1995); G. YuおよびA. J. Heegerらによる、J. Appl. Phys. 78, 4510 (1995) ]。同じ波長で、UV強化シリコン光ダイオードの光感度は、バイアス電圧とは独立に約0.2 A/ワットである [S. M. Szeによる、Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1981) Part 5]。このように、ポリマー電荷移動ブレンドから製造された薄層光ダイオードの光感度は、無機半導体結晶から製造された光ダイオードの光感度に匹敵するものである。高い光感度に加えて、このような有機光ダイオードは広範なダイナミックレンジを示すものであり、100 mW/cm<sup>2</sup>からnW/cm<sup>2</sup>、すなわち8桁の範囲にわたって、比較的均一な光感度が報告されている [G. Yu, H. PakbazおよびA. J. Heegerらによる、Appl. Phys. Lett. 64, 3422 (1994); G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. WudlおよびA. J. Heegerらによる、Science 270, 1789 (1995); G. YuおよびA. J. Heegerらによる、J. Appl. Phys. 78, 4510 (1995) ]。ダイナミックレンジもまた、無機半導体から製造した光ダイオードのものに匹敵する。ポリマー光検出器は室温で動作可能であり、光感度は動作温度の影響を比較的受けにくい [G. Yu, K. PakbazおよびA. J. Heegerらによる、Appl. Phys. Lett. 6

4, 3422 (1994)]。

【0009】

ポリマー発光素子の場合と同様 [G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri および A. J. Heeger らによる、Nature 357, 477 (1992) ; A. J. Heeger および J. Long らによる、Optics & Photonics News, Aug. 1996, p. 24]、室温で溶液から処理することで、高感度ポリマー光検出器を大面積で作製することができ、それは特殊な形状に製造しても（例えば、光学部品または光学系と組み合わせるために半球状に）、または可撓性あるいは折り畳み可能な形状に製造してもよい。加工における利点により、光ファイバ上に直接光センサを作製することもできる。同様に、ポリマー光ダイオードを、シリコンウェハ上の集積回路などの光学素子または電子素子と混成させることもできる。これらの特有の特徴により、ポリマー光ダイオードは、多くの新規利用分野で有望なものとなる。

【0010】

無機半導体で製造される画像感知素子では、感光層を画素化して、光誘導電荷が水平方向に分散するのを防止しなければならない。有機半導体ではキャリアの移動性が比較的低いため、感光層のパターニングは大部分の画像感知用途で不要となり、その結果、作製工程が大幅に簡略化される。

【0011】

(発明の概要)

本発明は、有機光センサを用いた単色または多色の画像感知素子についてのいくつかの構成を開示するものである。それらの画像エレメントは、2個の導電性電極に挟持された有機半導体薄層（単層または複数層）から構成されている。画像信号は電極に接続された回路によって調べる。これらの画像センサは、同一基板上または異なる基板上の電子素子または光学素子と組み合わせることまたは混成することができる。材料の選択、装置厚さの調節および／または光学的フィルタ処理によって、画像感知素子のスペクトル応答を修正および調節して、所望の特殊なプロファイルを得ることができる。赤色、緑色および青色の多色検出を行

(20)

うためのいくつかの手法が開示される。それらの方法はまた、多色選択的検出（波長多重化）を行う上で、さらにはUVからIRまでの範囲の所望のスペクトル領域で検出を行う上で好適なものでもある。

#### 【0012】

本発明は、画素化光センサの感知素子として使用され、特に複数のスペクトル帯を有する入射光を検出することができる、電極／有機物／電極のサンドイッチ構造を有する有機光センサを提供する。

#### 【0013】

別の態様において本発明は、図2から図7に示した構成で作製された赤色、緑色および青色の副画素（sub-pixel）（またはそれらの補色であるシアン、マゼンタおよび黄色を有する副画素）を備えるフルカラー画像エレメントを提供する。

#### 【0014】

これらのセンサは、IR、可視およびUVなどの各種スペクトル領域で所望の光応答性を有する多帯域光センサおよび感知画素エレメントを提供することができる。光量子または画像センサでは、2個のコンタクト電極間の光活性感知層は、有機分子、有機金属分子、半導体ポリマー、共役ポリマーまたは単一層もしくは多重層の形で上記の材料を複数含むブレンドであることができる。

#### 【0015】

導電性電極は、ドーパ無機半導体またはドーパ半導体化合物などを含むことができ、1以上の電極／有機物界面に挿入された緩衝層を有することもできる。緩衝層は、導電性ポリマー、有機分子もしくは有機金属分子の薄層、ならびにLiF、NaF、BaO、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、他の金属フロレット（florete）、金属酸化物および金属亜硫酸塩などの無機化合物、金属あるいは金属合金などであってよい。画像センサは、前記有機光感知層を挟持する電極を光学ミラーとしている。ミラー／有機層／ミラーは、微細空洞を形成し、共振波長で選択的応答性を有する。好ましい構成では、誘電率が異なる2個の誘電体層を交互に配置して、DBRミラーを形成することができる。2個のコンタクト電極が光学ミラーとして機能する場合、入射光に面している電極は比較的薄いために、入射光の

(21)

一部は電極を透過することができる。金属／有機層／金属の構造は、微細空洞素子（光学エタロン）を形成し、共振波長で選択的応答性を有する。

**【0016】**

フルカラー画像画素または構造は、赤色、緑色および青色のスペクトル領域で波長を感知する、積層構造（図3、図3'、図4と同様）または平面状構造の両方の構造において微細空洞感知副画素を用いて形成することができる。別の態様では、前記画像センサエレメントは、光学素子である基板を支持する。

**【0017】**

本発明の画像センサエレメントはまた、各感知画素と混成したスイッチ回路を有する基板を支持することもできる。そのスイッチ回路は、金属酸化物半導体型の薄層トランジスタを備えることができる。前記半導体の例としては、結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、アントラセンおよびその誘導体、ペンタセンおよびその誘導体、オリゴマーチオフェンならびにP3AT類などがある。前記支持基板には、行列選択または信号読出し用の大型集積回路も含まれる。

**【0018】**

本発明はさらに、少なくとも1つまたは全ての感知素子が上記のように構成されている画素化光検出器を提供するものでもある。前記光検出器は、アレイ中の光センサの少なくとも一部によって共有される共通電極を有することができる。前記光センサは、可視スペクトルにおける少なくとも2つの異なる波長に応答することができる。図3、図3'または図4に示した積層構造に従って互いの上に積層された少なくとも2種類の異なるセンサを有することで、高い画素密度を有することができる。これらの光検出器アレイおよびマトリクスは、センサパネルの正面に配置された感知画素間のスペースにブラックマトリクスのコーティングを有することができる。光検出器アレイには、各画素（またはその一部）が異なるスペクトル領域で入射光に応答する波長選択手段を有することができる。

**【0019】**

前記波長選択手段には、干渉フィルタ、誘電体積層物、光学微細空洞（エタロン）または液晶フィルタなどがあり得る。感知画素は、本発明で開示のミラー／光活性層／ミラーの構造を有する。各感知画素は、各種波長で狭帯域応答性を有

(22)

する。センサには、光学フィルタの中心波長を電圧、圧力等の偏向などのある種の機構によって調節可能な液晶フィルタのような波長選択的・狭帯域光学フィルタがあっても良い。

### 【0020】

(発明の詳細な説明)

#### 定義

好ましい実施形態についての下記の説明および特許請求の範囲において、定義しておくべきいくつかの用語について言及する。ある用語群は画像エレメントの構造に関するものである。有機半導体で製造された画像感知素子の2種類の実施形態の断面図を図1に示してある。前記画像感知素子(10Aおよび10Bおよび10')は、金属-半導体-金属(M-S-M)薄層素子構造を用いて構成されている。具体的には、素子10Aには以下のものが含まれる。

### 【0021】

共役ポリマー、ポリマーブレンド、ポリマー/分子ポリブレンド、有機分子、有機金属分子または分子ブレンドなどの有機半導体材料、あるいは上記材料を組み合わせた多層構造からなる「光活性層」(層12)。これらの材料については、以下でさらに詳細に説明する。

### 【0022】

光活性層から電子とホールをそれぞれ取り出すための光ダイオードのアノードおよびカソードとして働く2個の「コンタクト電極」(層11、13)。電極の少なくとも一方(例えば、図1Aの層11)は透明または半透明として、入射光18が活性層(12)で吸収されるようにする。これらの電極については、下記でさらに詳細に説明する。

アノード電極は、カソード材料より高い仕事関数を有する導電性材料と定義される。

### 【0023】

これらの素子には、図1に示したような光学基板または支持体14を設けることもできる。それは、画像エレメントの光センサおよび/またはマトリクスアレイに対して堅牢性を与えるための固体、剛性または可撓性の層である。光が基板

(23)

側から入射する場合には、基板は動作波長で透明または半透明でなければならない。石英ガラス、ポリマーシートまたは可撓性プラスチックフィルムが、一般的に使用される基板である。光学エネルギーギャップ未満の光量子エネルギーにおいて透明である広帯域半導体ウェハ（SiC、SiNなど）も、一部の用途で使用する事ができる。その場合、薄いドープ領域も、コンタクト電極11として機能し得る。

## 【0024】

図1Bに示した「逆」配置を有する素子も有用である。この構造では、光は自由表面に接触している電極13を通して入射する。したがって、光学的に不透明な材料を基板として用いることができる。例えば、基板14として無機半導体ウェハ（シリコンなど）を用い、前記半導体を「導電性」レベルまでドープすることで（下記で定義）、ウェハは基板14としておよびコンタクト電極11としても機能することができる。前記逆構造は、無機半導体基板上に直接構築された駆動／読出し回路と光センサとが組み合わされる（集積回路技術を使用する）という利点を提供するものである。

## 【0025】

入射光18は、一般に、可視の波長（400～700nm）、紫外の波長（200～400nm）、真空紫外の波長（<200nm）および近赤外の波長（700～2500nm）を含むものと定義される。

## 【0026】

いくつかの層が透明または半透明として指定される。これらの用語は、入射する入射光のかなりの部分を透過する材料の性質を指すのに使用される。「透明」という用語は、20%を超える透過率を有する基板を説明するのに使用される場合が多く、「半透明」という用語は、透過率が20%～1%である基板または層を説明するのに使用される場合が多い。

## 【0027】

「導電性」層または材料は、一般に $0.1\text{ S/cm}$ より大きい導電率を有する。半導電性材料は、 $10^{-14}$ から $10^{-1}\text{ S/cm}$ の導電率を有するものである。

## 【0028】



(24)

「誘電体」または「絶縁」層の材料は、一般に  $10^{-10} \text{ S/cm}$  より低い導電率を有する。

#### 【0029】

「正」（または「負」）バイアスとは、アノード電極（カソード電極）に対して相対的に高い電位を印加する状況を指す。光感度を高めるために印加される逆バイアス電圧の場合のように、負電圧の値について言及する場合、その相対値は絶対値によって表す。すなわち、例えば  $-10 \text{ V}$ （逆）バイアスは、 $-5 \text{ V}$ （逆）バイアスより大きい。

#### 【0030】

画像感知素子のスペクトル応答は、本願の実施例で示したように、感知材料の光学バンドギャップおよび電子的特性（キャリア移動性など）によって、感知素子の構造によって、さらには光学フィルタ、基板その他の光学通路における他のコーティング層の透過特性によって求められる。

#### 【0031】

単一帯域の可視画像検出（多くの場合、黒白またはモノクロ画像センサと称される）に加えて、フルカラー検出性を有する画像センサが望まれている。フルカラー検出は、可視スペクトルを3種類の別個の領域、すなわち赤（ $600 \sim 700 \text{ nm}$ ）、緑（ $500 \sim 600 \text{ nm}$ ）および青（ $400 \sim 500 \text{ nm}$ ）の原色に分けることで行う場合が多い。フルカラー信号は、これら3種類の帯域における入射光の強度によって表すことができる。そこで、フルカラー画像エレメントは、赤色、緑色および青色のスペクトル領域（場合によっては、補色であるシアン、マゼンタおよび黄色が選択される）に3種類のスペクトルチャンネルを有する画像素子を指し、入射光についての正確な色および光強度データを提供することができる。

#### 【0032】

各感知画素間の領域での「黒色」材料のコーティング（対象とするスペクトル領域で不透明）を、光検出器面の正面に配置して、「ブラックマトリクス」を形成することができる。このコーティングは状況に応じて、非パターンニング光活性有機層を有する素子における隣接画素間でのクロストークをさらに低減する上で

(25)

役立つ。ブラックマトリクスは、表示コントラストを高めるためにC R Tモニタおよび他の平面パネルディスプレイで使用されており、ディスプレイ業界では公知である。「ブラックマトリクス」のパターニングは、標準的なフォトリソグラフィ、スタンプ、インクジェット印刷法またはスクリーン印刷法を用いて行うことができる。

【0033】

### 材料

#### 光活性層

光活性層は、有機半導体材料の薄いシートから作製される。前記活性層は、単独または非共役材料との組合せで1種以上の半導体共役ポリマー、1種以上の有機分子あるいはオリゴマーを含むことができる。前記活性層は、電子親和力が同様もしくは異なっており、電子エネルギーギャップが異なっている2種類以上の共役ポリマーのブレンドであることができる。前記活性層は、電子親和力が同様もしくは異なっており、電子エネルギーギャップが異なっている2種類以上の有機分子のブレンドであることができる。前記活性層は、電子親和力が同様もしくは異なっており、電子エネルギーギャップが異なっている共役ポリマーおよび有機分子のブレンドであることができる。後者の活性層では、複数の構成成分の電子親和力が異なるために、感光性を高める現象である光誘導電荷移動および電荷分離を生じさせることができるという特有の利点を得られる [N. S. Sarici ft c i および A. J. Heeger らによる、米国特許第5, 333, 183号 (July 19, 1994) ; N. S. Sarici ft c i および A. J. Heeger らによる、米国特許第5, 454, 880号 (Oct 3, 1995), N. S. Sarici ft c i, L. Smilowitz, A. J. Heeger および F. Wudl らによる、Science 258, 1474 (1992) ; L. Smilowitz, N. S. Sarici ft c i, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger および F. Wudl らによる、Phys. Rev. B 47, 13835 (1993) ; N. S. Sarici ft c i および A. J. Heeger らによる、Intern. J. Mod. Phys. B 8, 237 (1994) ]。活性層は、上記のよう

(26)

な有機材料またはブレンドの複数層を利用した一連のヘテロ接合であってもよい。

#### 【0034】

光応答の開始は、有機薄膜における光吸収ギャップに関係している。有機半導体の利点の1つは、バンドギャップの操作が比較的容易である点である。共役ポリマーまたは短鎖オリゴマーのバンドギャップは、主鎖上の繰り返し単位の分子構造に関係する。例えば、ポリ(p-フェニレン)PPPまたは6-フェニル6Pは、400nmの光学バンドギャップを有する。各フェニレン環の間にビニレン単位を挿入することで、ポリ(フェニレンビニレン)PPVまたはオリゴマー-PVが形成され、バンドギャップが約500nmまでシフトする。ベンゼン環をチオフェン環に代えることでポリチオフェンが形成され、光学バンドギャップは約630nmまでシフトする。各チオフェン環の間にビニレン単位を挿入することで、ポリ(チエニレンビニレン)PTVが形成され、バンドギャップは約700nmまでシフトする。

#### 【0035】

所与の主鎖を有するポリマーおよびオリゴマーの場合、側鎖に異なる分子基を結合させることで、光学バンドギャップを調節することもできる。PPVを例にとると、側鎖を持たない通常のPPVやアルキル側鎖を有するPPVで光学ギャップは約500nmである。それらは青色画素を作製する上で有用である。PPVのベンゼン環にアルコキシ側鎖を結合させることで(例えば、2位と6位)、光学ギャップは約600nmにシフトする。これらの分子は、緑色画素を作製する上で良好な材料である。PPV鎖の各ビニル単位にシアノ基を結合させることでCN-PPVが形成され、光学ギャップは約700nmまでシフトする。CN-PPVは、赤色画素を作製する上で良好な材料である。側鎖を操作することでエネルギーギャップをシフトさせる作業は、PPV系に限らず、通常全ての半導体有機分子に有効である。

#### 【0036】

公知のように、有機分子の加工性は、側鎖を操作して調節することもできる。側鎖を適切に設計することで、赤、緑および青の画素について所望の感光応答を

(27)

有する有機分子群を得ることができ、色画素作製に必要な工程適合性も得られる。

## 【0037】

有機分子、オリゴマーおよび分子ブレンドの薄膜は、熱蒸着、化学気相成長（CVD）などによって作製することができる。共役ポリマー、ポリマー／ポリマーブレンド、ポリマー／オリゴマーおよびポリマー／分子ブレンドの薄膜は多くの場合、一般的な溶媒の溶液から直接成形することで、あるいは同様の流体相加工を用いることで作製することができる。ポリマーまたはポリブレンドを活性層として用いる場合、可撓性基板上に素子を作製して、機械的に可撓性である特有の光センサを得ることができる。

## 【0038】

代表的な半導体共役ポリマーの例としては、ポリアセチレン（「PA」）およびその誘導体；ポリイソチアナフェンおよびその誘導体；ポリチオフェン（「PT」）およびその誘導体；ポリピロール（「PPr」）およびその誘導体；ポリ（2，5－チエニレンビニレン）（「PTV」）およびその誘導体；ポリ（p－フェニレン）（「PPP」）およびその誘導体；ポリフルオレン（「PF」）およびその誘導体；ポリ（フェニレンビニレン）（「PPV」）およびその誘導体；ポリカルバゾールおよびその誘導体；ポリ（1，6－ヘプタジイン）；ポリイソチアナフェンおよびその誘導体；ポリキノレンならびに半導体ポリアニリン類（すなわち、ロイコエメラルジンおよび／またはエメラルジン塩基型）などであるが、これらに限定されるものではない。代表的なポリアニリン材料については、引用することによって本明細書の一部とする米国特許第5，196，144号に記載されている。これらの材料のうち、有機溶媒中で溶解性を示す材料が、加工上有利であることから好ましい。

## 【0039】

通常の有機溶媒に可溶なPPV誘導体の例としては、ポリ（2－メトキシ－5－（2′－エチルーヘキシルオキシ）－1，4－フェニレンビニレン）（「MEH-PPV」）[F. Wudl, P. M. Allemand, G. Srdanov, Z. NiおよびD. McBranchらによる, Materials fo

(28)

r Nonlinear Optics: S. R. Marder, J. E. SohnおよびG. D. Stuckyらによる、Chemical Perspectives (The American Chemical Society, Washington DC, 1991), 683頁]、ポリ(2-ブチル-5-(2-エチル-ヘキシル)-1,4-フェニレンビニレン) (「BuEH-PPV」) [M. A. Andersson, G. YuおよびA. J. Heegerらによる、Synth. Metals 85, 1275 (1997)]、ポリ(2,5-ビス(コレスタノキシ)-1,4-フェニレンビニレン) (「BCHA-PPV」) [引用することによって本明細書の一部とする米国特許出願第07/800,555号を参照されたい) などがある。可溶性PTの例としては、アルキル側鎖の炭素数が4より多い(例えば、炭素数5から30)ポリ(3-アルキルチオフェン類) (「P3AT」) などがある。

## 【0040】

有機画像センサは、光活性層として供与体/受容体ポリブレンドを用いて作製することができる。このポリブレンドは、半導体ポリマー/ポリマーのブレンド、あるいは半導体ポリマーと好適な有機分子および/または有機金属分子とのブレンドであることができる。供与体/受容体ポリブレンドの供与体の例としては、直前に言及した共役ポリマー、すなわちPPV、PT、PTVおよびポリ(フェニレン)、ならびにそれらの可溶性誘導体などがあるが、これらに限定されるものではない。供与体/受容体ポリブレンドの受容体の例としては、ポリ(シアノフェニレンビニレン) (「CN-PPV」)、C<sub>60</sub>などのフラーレン分子およびその官能基誘導体、ならびに光受容体または電子輸送層に対して当業界でこれまで使用されてきた有機分子および有機金属分子などがあるが、これらに限定されるものではない。

## 【0041】

さらに、供与体/受容体ヘテロ接合(すなわち、2層)構造または交互層構造で2種類の半導体有機層を用いて、光活性層を得ることもできる。そのような構造では、供与層は一般に共役ポリマー層であり、受容体層は、ポリ(シアノフェニレンビニレン) (「CN-PPV」)、C<sub>60</sub>などのフラーレン分子およびその

(29)

官能基誘導体（PCBMおよびPCBCRなど）あるいは光受容体および電子輸送層に対して当業界でこれまで使用されてきた有機分子である。光活性層に対するこのヘテロ接合層構造の例としては、PPV/C<sub>60</sub>、MEH-PPV/C<sub>60</sub>、PT/C<sub>60</sub>、P3AT/C<sub>60</sub>、PTV/C<sub>60</sub>などがあるが、これらに限定されるものではない。

## 【0042】

活性層はまた、染料分子でドーピングしたポリ-N-ビニルカルバゾール（「PVK」）などの広帯域ポリマーから製造して、可視スペクトル領域での感光性を高めることもできる。そのような場合、広帯域有機物は、ホスト結合剤ならびに正孔（または電子）輸送材料の両方として機能する。例を挙げると、PVK/オークロラニル、PVK/ローダミンBおよびPVK/コロネンなどがあるが、これらに限定されるものではない。

## 【0043】

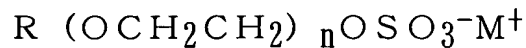
光活性層は、有機分子、オリゴマーまたは分子ブレンドを用いることができる。その実施形態では、化学気相成長、分子エピタキシーその他の公知の薄膜付着法によって、感光材料を薄膜とすることができる。好適な材料の例としては、アントラセンおよびその誘導体、テトラセンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体、ピナシアノールおよびその誘導体、フラーレン（「C<sub>60</sub>」）およびその誘導体、チオフェンオリゴマー（シクセチオフェン「6T」およびオクチチオフェン「8T」など）およびその誘導体、フェニルオリゴマー（シクセフェニル「6P」およびオクチフェニル「8P」など）およびその誘導体、アルミニウムキレート（Alq<sub>3</sub>）および他の金属キレート分子（m-q<sub>3</sub>）、PBD、スピロ-PBD、オキサジアゾールおよびその誘導体、ならびに6T/C<sub>60</sub>、6P/C<sub>60</sub>、6P/PBD、6P/Alq<sub>3</sub>、6T/ピナシアノール、フタロシアニン/オークロラニル、アントラセン/C<sub>60</sub>、アントラセン/オークロラニルなどのブレンドがあるが、これらに限定されるものではない。2種類より多い分子を含む光活性層の場合、有機層は、ブレンドの形態、2層形態あるいは複数の交互層形態とすることができる。

## 【0044】

(30)

実施形態によっては、活性層に1種以上の有機添加物（非活性であっても良い）を含有させて、素子性能を変更および改善する場合がある。添加物分子の例としては、下記の一般的な構造を有する硫酸エーテル類などのアニオン系界面活性剤がある。

【0045】



【0046】

[式中、Rは、アルキルアルキルアリールを表し、

$M^+$ は、プロトン、金属またはアンモニウム対イオンを表し、

nは、エチレンオキシドのモル数（一般に $n=2\sim40$ ）である。]

【0047】

ポリマー発光ダイオードの性能を高めることを目的としたそのようなアニオン系界面活性剤の添加物としての用途については、Y. Caoによって示されている[米国特許出願第08/888316号、これを引用することによって本明細書の一部とする]。

【0048】

他の種類の添加剤には、固体電解質または有機塩などがある。例としては、ポリ（エチレンオキシド）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムまたはそれらのブレンド、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウムなどがある。そのような電解質の発光ポリマーへの利用ならびに新たな種類の発光素子の発明については、米国特許第5,682,043号および同第5,677,546号に示されている。

【0049】

活性層を、電子親和力および光学エネルギーギャップが異なる2種類以上の相を有する有機ブレンドから作製する場合、ナノ規模の相分離が起こるのが普通であり、ヘテロ接合が界面領域で形成される。相対的に電子親和力の高い相は電子受容体として作用し、相対的に電子親和力が低い（またはイオン化エネルギーが相対的に低い）相は電子供与体として作用する。これらの有機ブレンドは、ある種の電荷移動材料を形成し、下記の段階によって定義される光誘発電荷分離プロ

(31)

セスを可能とする [N. S. Sariciftci および A. J. Heeger  
らによる、Intern. J. Mod. Phys. B8, 237 (1994)]

。

段階1 :  $D + A \rightarrow {}^1, {}^3D^* + A$ , (Dでの励起) ;

段階2 :  ${}^1, {}^3D^* + A \rightarrow {}^1, {}^3(D \cdots A)^*$ , (D $\cdots$ A錯体に非局在化した励起) ;

段階3 :  ${}^1, {}^3(D \cdots A)^* \rightarrow {}^1, {}^3(D^{d+} \cdots A^{d-})^*$ , (電荷移動開始) ;

段階4 :  ${}^1, {}^3(D^{d+} \cdots A^{d-})^* \rightarrow {}^1, {}^3(D^{+\circ} \cdots A^{-\circ})$ , (イオンラジカル対形成) ;

段階5 :  ${}^1, {}^3(D^{+\circ} \cdots A^{-\circ}) \rightarrow D^{+\circ} + A^{-\circ}$ , (電荷分離)。

ただし、(D)は有機供与体を指し、(A)は有機受容体を指し、1, 3はそれぞれ一重項または三重項励起状態を指す。

#### 【0050】

活性層の代表的な厚さは、数百オングストローム単位から数千オングストローム単位、すなわち  $100 \sim 5000 \text{ \AA}$  (1オングストローム単位 =  $10^{-8} \text{ cm}$ ) の範囲である。活性膜厚はさほど重要ではないが、一般に、対象とするスペクトル領域で2未満の光学密度を有する比較的薄い膜を用いることで、素子性能を高めることができる。

#### 【0051】

##### 電極

図1Aに示した構成では、透明基板と透明電極を1個のコンタクト電極として用いている。インジウムスズ酸化物(「ITO」)を電極として用いることができる。他の透明電極材料には、アルミニウムドープ亜鉛酸化物(「AZO」)、アルミニウムドープスズ酸化物(「ATO」)、スズ酸化物などがある。これらの導電性コーティングは、近UVから中間赤外で透明であるドープ金属酸化物化合物から製造される。

#### 【0052】

この電極はさらに、他のドープ無機化合物または合金から製造することもできる。それらの化合物は、関与する元素の組成、元素のバランス、または薄膜の形態を変えることで、金属(または金属様)形態にドープすることができる。これ



らの半導体化合物または金属化合物は当業界では公知であり、かなり文献もある [例えば、N. F. Mottによる、Metal-Insulating Transitions, 2nd edition (Taylor & Francis, London, 1990) ; N. F. MottおよびE. A. Davisらによる、Electronic Processes in Non-crystalline Materials (Clarendon, Oxford, 1979) ]。そのような化合物の例としては、低温で超伝導性を有する銅酸塩材料 (いわゆる高温超伝導体) などがある。

#### 【0053】

この電極は、米国特許第5, 232, 631号およびAppl. Phys. Lett. 60, 2711 (1992) に開示の対イオン誘発加工技術、その他の好適な技術を用いて製造されるエメラルジン塩型でのポリアニリンなどの導電性ポリマーで形成することができる。電極として作用するポリアニリン薄膜は、室温で均一性の高い溶液から成形することができる。ポリマー基板および有機活性層と組み合わせた有機導電性電極によって、光センサを十分に可撓性の形で作製することができる。透明または半透明電極 (図1の11または図2の13) として使用可能な他の導電性ポリマーには、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホネート (「PEDT/PSS」) [Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. MenonおよびA. J. Heegerらによる、Synth. Metals, 87, 171 (1997) ]、ポリ (ピロール) またはドデシルベンゼンスルホン酸 (「DBSA」) その他の酸でドーブしたその官能基誘導体 [J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. LeeおよびC. Y. Kimらによる、Synth. Metals 82, 221 (1996) ] などがある。

#### 【0054】

半透明金属薄層 (Au、Ag、Al、Inなど) も電極として使用可能である。この半透明金属電極の代表的な厚さは50~1000 Åの範囲であり、光透過率は80%~1%である。適切な誘電体コーティング (多くの場合、多層誘電体積層物の形状である) によって、対象とするスペクトル領域での透明性を高めることができる [例えば、S. M. Szeによる、Physics of Sem

(33)

iconductor Devices (John Wiley & Sons, New York, 1981) Chapter 13を参照されたい]。

## 【0055】

透明電極はまた、金属／導電性ポリマー、導電性ポリマー／金属／導電性ポリマーあるいは誘電体層／金属／導電性ポリマーの構造とすることもできる。これら複合材料電極の透過性は、同じ厚さの単一金属層のものと比較して高くなる。

## 【0056】

光透過率が低い金属層も、一定の波長でのスペクトル応答を対象とする一部の用途に向けた電極として使用することができる。感光性は、2個の金属電極11および13も光学ミラーとして働く微細空洞構造で素子を作製することによって高めることができる。2個の電極間の光共振により、一定の波長での感光性が高くなり、光学微細空洞（光学エタロン）素子で認められるものと同様の選択的スペクトル応答性が得られる。

## 【0057】

図1の「背面」電極13は一般に、Ca、Sm、Y、Mg、Al、In、Cu、Ag、Auなどの金属製とする。合金も電極材料として使用することができる。これらの金属電極は、例えば、熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、化学気相成長、熔融法、その他の方法によって作製することができる。図1の電極13の厚さ（図2における11）はあまり重要ではなく、数百オングストロームから数百ミクロン以上とすることができる。厚さを制御して、所望の表面導電性を得ることができる。

## 【0058】

例えば正面および背面の両方で検知性を有する光ダイオードの場合に、所望に応じて、上記の透明材料および半透明材料を「背面」電極として使用することもできる。

## 【0059】

素子の構成

図1Aおよび図1Bを参照しながら、1対の基本的素子構成について説明してきた。図2に示した構造で、有機半導体を用いるが、追加の光学フィルタは用い

(34)

ずに、フルカラー画像エレメントを製造することができる。これらの画像エレメントは、それぞれが異なる長波長カットオフ値を有する3種類の有機光検出器で構成されている。これらの素子は、金属電極またはドーパシリコン製電極を設けたシリコンウェハ上に作製することができる。そこでそれらの素子は、シリコンウェハ上に作製された読出し回路との混成に好適である。図2Dに示したような光学的に不透明な基板14上に作製される素子の場合、赤色センサ画素を、光学バンドギャップが約700nmである有機半導体薄膜(r)を有する電極(21)の上で形成する。次に、薄い半透明の金属電極(22)(または透明ITO電極または透明導電性ポリマー電極)を、赤色画素領域の上部に作製することができる。次に、緑色画素および青色画素用に確保されている領域における赤色感知薄膜rを除去する(例えば、レーザアブレーションまたはプラズマエッチングによって行う)ことで、赤色ポリマーの領域を画定する(図2Aを参照)。緑色センサを、光学吸収ギャップが約600nmにある有機半導体薄膜(g)で製造する。次に、薄い半透明の金属層(23)(または透明ITO電極または透明導電性ポリマー電極)を、緑色画素領域の上部に作製することができる。緑色センサ用の有機層は、赤色センサ用の短波長カットフィルタとしても作用する(図2Bを参照)。次いで青色画素領域にある緑色センサ用有機薄膜を除去し、光学吸収ギャップが500nmにある有機半導体薄膜層(b)を成形することで、青色センサを作製する。青色画素領域上に金属(またはITOまたは導電性ポリマー)層(24)を成膜することで、青色センサを完成する。青色センサ用の有機薄膜には、パターニングは必要ない(図2Dを参照)。各色画素用の電極材料は異なっても良く、素子性能を最適化するように選択することができる。

#### 【0060】

相対的に短波長のセンサ用の活性薄膜は相対的に長波長のセンサ用の短波長カットフィルタとしても機能することから、本質的に、隣接する色画素間でのスペクトルの重なりはほとんどない。そこで、CIE色基準に従った高色純度でフルカラーセンサを製造することができる。各センサ画素の短波長カットオフ値は、異なる光学ギャップを有する有機薄膜を用いることで、および/または有機薄膜の厚さを変えることで、詳細に調節することができる。図2Dの構成で製造され

(35)

るフルカラー画像感知素子の例が実施例9にある。

#### 【0061】

電極21をパターニングして各種画素間を分離している図2Eに示した別の構造で、同様の画像センサを製造することができる。あるいは、色センサを透明基板（ガラスまたは石英など）を用いて作製することができる。その場合、センサ層の順序をB、G、R（基板側から数えて）に変えることで、基板を通して光が進入し、各画素によって検知できるようになる。好ましい実施形態では、基板はUV照射に対して不透明とすることで、追加のUVカットオフフィルタが不要となる。

#### 【0062】

フルカラー画像感知素子は、赤、緑および青のセンサが積層構造で作製されている図3に示した構造で製造することもできる。前記構成エレメントは、上記の材料と同様の異なる長波長カットオフ値を500nm、600nmおよび700nmに有する3種類の有機光検出器を用いて構成する。素子は、パターニングされたITO、導電性ポリマーまたは半透明金属電極（31）を設けた透明基板14（図3Aを参照）上に作製することができる。青色センサを、500nmに光応答エッジを有する有機薄膜層（b）で作製し、青色センサのカソードとしての薄い半透明金属（A1など）電極（32）で覆う。前記電極（32）は、緑色センサ用のカソードとしても使用される。緑色センサを、約600nmに光応答エッジがある有機半導体薄膜（g）で製造する。次に、薄い半透明金属またはITOまたは導電性ポリマーアノード（33）を成膜する。アノード（33）もやはり、緑色センサおよび赤色センサ用の共通電極として作用する。赤色センサを、約700nmに光応答エッジがある半導体ポリマー（r）で製造する。最後に金属電極（34）を、赤色センサ用のカソードとして上面に成膜する。

#### 【0063】

赤、緑および青の色画素のスペクトル応答は、図2に示した構造で製造した感知素子と同様である。相対的に短い波長のセンサに使用される有機層は、相対的に長い波長の色センサ用の長波長通過（短波長カット）フィルタとしても機能する。スペクトル応答は、感知材料を変えて（したがって、光学ギャップを変えて

(36)

）CIE色基準に適合するようにすることで調節することもできる。さらに、上記3種類の帯域の光センサは赤、緑および青のスペクトル領域に限定されるものではない。それらのセンサは、UVから赤外線にわたる所望のスペクトル領域用に設計することができる。

#### 【0064】

フルカラー画像エレメントは、図3Bに示したような不透明基板を用いた積層構造で作製することもできる。その場合、色センサの積層順序は、図3Aに示したものと反対に、赤色センサを基板近くとする。透明ポリマー電極を上部電極（31）として用いることができる。

#### 【0065】

フルカラー画像エレメントは、図3に示したものと同様の積層構造で赤色、緑色および青色の有機センサが形成されているが、各色センサを分離する誘電体層35および35'が設けられている図3'に示した積層構造で製造することもできる。図3に示した構造は、作製時の有機層の間における交差汚染が問題となる場合、あるいは色センサ間の電氣的絶縁が必要な場合において有用である。

#### 【0066】

図2、図3および図3'で示した感知素子の重要な長所は、赤、緑および青色のセンサを得る上で追加の光学フィルタが必要ないという点である。図3および図3'に示した積層構造の別の長所は、赤、緑および青の画素エレメントの感知面積が、色画素全体の大きさに等しい、すなわち充填比（単色副画素の面積／フルカラー画素の面積）が100%であるという点である。

#### 【0067】

図4Aに示したように、フルカラー画像エレメントは、可視色フィルタパネルを広帯域有機光センサ40と組み合わせることによって製造することもできる。可視色フィルタは、液晶技術を用いて開発されている [T. J. Scheffler, W. S. Patent 4, 019, 808, April 26, 1987 ; P. J. Bosによる、米国特許第4, 635, 051号, Jan. 6, 1987 ; P. J. Bosらによる、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 113, 329 (1984) ; G. D. SharpおよびK. M. Joh

(37)

nsonらによる、SPEI Electronic Imaging Conference, Jan 27-Feb. 2, 1996]。赤色、緑色および青色領域での透過は、所望の波長領域で透過プロファイルを有する電極41と42の間に印加する外部バイアスを変動させることで得ることができる。図4Aでは、電極43および44ならびに有機感知層45からなる有機光センサの製造において、液晶フィルタの基板14を用いている。図4Bおよび図4Cには、色可変の液晶フィルタを設けた別の基板14上に広帯域の光センサマトリクスを作製した他の実用的な構成40'および40''を示してある。これらの構成では、カラーフィルタを画素化した形にパターンニングする必要はない。センサ領域全体を覆う単一のフィルタを用いることができる。センサマトリクスとカラーフィルタパネルとの間のサンプリングパルスシーケンスを適切に同期させることで、R、G、B色画像を得ることができる。液晶フィルタの別の特徴はシャッタ機能である。フィルタがゼロバイアスの場合、フィルタを通過する光はない。液晶カラーフィルタで構成された画像センサには、追加のシャッタは必要ない。したがって、焦面に広帯域で黒白の画像センサを設け、従来のシャッタ平面に液晶フィルタを設けて、フルカラーデジタルカメラを製造することができる。液晶フィルタは、シャッタとR、G、Bカラーフィルタの両方の機能を果たす。

#### 【0068】

フルカラー画像エレメントは、図5に示した構造50で作製することもできる。その場合、全ての色エレメント用の感知素子として、広帯域有機光センサを用いる。赤色、緑色および青色の選択は、センサ正面に集積させた光学エタロン素子B、G、Rによって行う。赤、緑および青の色画素のスペクトル応答は主として、エタロン素子の透過特性によって決まる。誘電体層(52)および金属もしくは誘電体ミラー層(51、53)の厚さによってエタロンの透過帯域の帯域幅および中心周波数を調節して、CIE色基準に適合するようにすることができる。この方法によって、高品質のスペクトル純度を有するフルカラー画像エレメントが得られる。ミラー層(53)として金属を使用する場合、それはエタロンの光学ミラーとしてもセンサのコンタクト電極としても機能する。ミラー(53)を誘電体材料から製造すると、53と活性有機層54の間に、別の透明もしくは

半透明電極層を加えなければならない。感知層に対する要件としては、その光応答が対象とするスペクトル領域全体を含むものでなければならないという点である。この構造で製造される色画像エレメントの例が実施例11にある。フルカラー画像エレメントはまた、図5Bに示した逆構造で作製することもできる。その場合、光学的に不透明な基板（シリコンウェハなど）を基板材料14として用いることができる。

#### 【0069】

エタロン型の光学フィルタによって、光透過率が低い金属層を、センサの電極として使用することができるようになる。この方法によって、コンタクト電極および接続に低抵抗が要求される高画素密度の用途に特に適した特徴である、接触／配線抵抗が相対的に低い（150 ÅのAu層で約0.1 Ω／平方）色センサが得られる。

#### 【0070】

さらに、エタロン型の光学フィルタを、誘電体光学フィルタ（誘電体積層物または回折ブラッグ反射装置（D i f f r a c t i v e B r a g g R e f l e c t o r s、DBRなど）その他の光学業界で一般に使用される干渉フィルタに代えて用いることもできる。

#### 【0071】

有機光活性層の吸光度が比較的低い場合（例えば、可視スペクトル領域でのC60またはPCBM層）、図1に示した素子構造に従って、すなわち2個の金属電極11および13の間に光活性層12を挟持することで、赤、緑または青領域で波長選択的応答を行う光センサを得ることができる。これら2種類の金属電極は、コンタクト電極であるだけでなく、光学ミラーとしても機能する。光活性層の厚さによって、中心波長および帯域幅を調節することができる。それにより、同じ有機材料で赤、緑および青の画素を作製することができる。

#### 【0072】

やはり、これらの多色画像エレメントは、赤、緑および青のスペクトル領域に限定されるものではなく、3種類のスペクトル領域に限定されるものでもない。それらのスペクトル応答を、固有の帯域幅を有するUVから近赤外の所望のスペ

(39)

クトル領域に対して設計することができる。

#### 【0073】

有機光センサの正面に波長可変の狭帯域フィルタを置くと、フィルタ／広帯域センサが分光機能を有する光センサを構成する。ある種類の波長可変フィルタは、2個の金属平板または透明電極を有する2個の誘電体ミラーの間に挟持された液晶媒体で製造された光学エタロンである。液晶のバイアスが変わると、誘電率が変化するために、有効光学長が変化する。したがって、共振波長が変化する。液晶に代えて、非線形光学特性を有する他の誘電体材料を用いることができる。例を挙げると、電気光学変調器で従来使用されている電気光学結晶などがある。そのような種類の波長可変画像センサは、分光分野、光通信、生物物理の分野ならびに生物医学分野で幅広く関心が持たれている。

#### 【0074】

フルカラー画像エレメントは、図6に60として示した構造で作製することもできる。感知素子には、広帯域光センサを用いることができる。基板64（ITO（61）／カラーフィルタ（62）／ガラス（63）基板（63）の形態）を、色選択を行う電極として用いる。この種の基板は最初に、色LCD（液晶ディスプレイ）用に開発されたものである。この手法では、フルカラー画像エレメントは、ポリマーコーティングと対向電極形成という2段階で作製することができる。ポリマー層のパターニングは必要ない。

#### 【0075】

多くの場合、正方形、矩形、縞模様または斜線モザイクの配置で所定のパターンを持ち、透明電極（ITOなど）を設けたカラーフィルタパネルは、ディスプレイ業界で市販されている。そのようなパネルは、染色、顔料分散、印刷および電着などのいくつかの方法によって製造される [M. Tani および T. Sugiyura による、Digest of SID 94 (Orlando, Florida)]。図6のカラーフィルタを得る別の手法は、光学的干渉に基づいた多層誘電体コーティングを用いるというものである。安定性が高まることから、これまでは顔料分散が大量製造で使用される主要な方法であった。

#### 【0076】



(40)

図7に70として示した構造で、フルカラー画像エレメントを作製した。感知素子としては、3個の同一の広帯域光センサを用いている。図1に10として示した両方の構造を、センサ画素に用いることができる。赤、緑および青の色選択および3個の画素に対する位置決めは、素子正面のプリズム71によって行うことができる。ガラス／ITO基板（または一体となったもの）の正面に配列されたマイクロプリズムアレイを有する光学プレートによって、色センサおよびフルカラー画像エレメントが得られる。色選択に、格子薄膜などの他の光分散素子を使用することもできる。色画素の帯域幅は、画素の大きさならびにセンサパネルと分散素子（プリズムまたは格子）の間の相対的位置によって調節することができる。それは、分散素子の正面にあるスリットの幅によって調節することもできる。この手法は、高い色純度を有する大型のフルカラーディスプレイアレイを構築する上で特に好適である。

#### 【0077】

本発明で開示の多色画像センサの手法は、赤、緑および青のセンサの用途によって制限されるものではない。それらを用いて、特殊用途および所望のスペクトル応答を有する多帯域光センサを構築することができる。UVと可視の2帯域の光センサ（センサマトリクスを構築するのに使用することができる）の例が実施例13に開示してある。

#### 【0078】

図2に示したものと同様の手法を用いた、ヒトの肉眼とほぼ同じ応答を行う有機光センサおよび感知素子が実施例8に開示されている。

#### 【0079】

### 実施例

#### （実施例1）

図1Aに示した金属／ポリマー／金属サンドイッチ構造で、画像エレメントを作製した。本実施例では、室温で透明ITO／ガラス基板（11／14）上に、約2000ÅのP3OT薄膜（12）を回転成形した。次に、上面に対向電極（13）として、金層を蒸着した。Auの仕事関数はITOより高いことから、この素子のアノードはAuであり、透明ITO電極はカソード電極である。この素

(41)

子は、可視光およびUV光で高い光応答性を示す。−15Vのバイアス下で測定した光応答データ集合を図8に示してあり、非晶質シリコン製の光起電力電池の光応答性と比較してある。

## 【0080】

本実施例から、ポリマー光センサを、高い光応答性で、可視光およびUV光の検出に使用できることが明らかである。量子効率、無機半導体で製造した光電池と同様に良好である。

## 【0081】

## (実施例2)

図1Aの構成で、MEH-PPV薄膜とPPV薄膜から画像エレメントを作製した。ガラス基板上のパターニングされたITOを基板として用い、Alを対向電極(13)として用いた。−10Vバイアスで、MEH-PPV光電池の感光度は、580nmより短い光量子エネルギーについて50~100mA/ワットであったことから、可視スペクトルの緑色部分および青色部分に対して感受性の有機光センサであることが明らかになった。PPV光電池の感光度は、480nmより短い光量子エネルギーについて50~150mA/ワットであったことから、青色およびUV照射に対してのみ感受性の有機光センサであることが明らかになった。

## 【0082】

本実施例は、有機感光材料を適切に選択することで、スペクトル応答性の長波長カットオフを変えることが可能であることを示している。

## 【0083】

## (実施例3)

PCBMがC<sub>60</sub>と同様の電子特性を有するフラーレン分子である、P3OT:PCBMで製造したポリマー電荷移動ブレンドを用いて、実施例2の実験を繰り返した。厚さ約2500Åの画像エレメントのスペクトル応答性を図9に示してある。データは、−2Vの逆バイアス下で得たものである。応答プロファイルは、650nmより短い波長についてのP3OT素子のものと同様である。応答はテーリングして、800nmより長い波長において近赤外に入っている。

(42)

## 【0084】

本実施例は、電荷移動ブレンドで製造した有機光ダイオードにおいて、低バイアス電圧（電場）で高い光応答性を得ることができることを示している。そのスペクトル応答性は、有機材料を適切に選択することで、UV、可視および近赤外スペクトル領域を網羅することができる。

## 【0085】

## (実施例4)

ITO/MEH-PPV (1000 Å) /MEH-PPV:PCBM (1000 Å) /Al 構造で、画像エレメントを作製した。スペクトル応答性を図10に示してある。この素子におけるMEH-PPV層は複数の機能を提供した。薄膜形成性が良くなることから、MEH-PPV層は、素子安定性を高めるための緩衝層として機能した。約590 nmに光学ギャップがあることで、これは光学フィルタとして働き、MEH-PPV緩衝層を用いずにMEH-PPV:PCBM素子のスペクトル応答性が変わった。

## 【0086】

本実施例は、多層構造で高い光応答性を得ることができることを示している。高い薄膜品質、所定の光透過性および良好なキャリア輸送特性を有する緩衝層を素子に挿入することができ、それは複数の機能を果たす。画像エレメントのスペクトル応答性は、緩衝層によって変えることができる。

## 【0087】

## (実施例5)

ITO/PPV/C<sub>60</sub>/Alの2層（ヘテロ接合）構造で画像エレメントを作製した。各有機層の厚さは約1000 Åとした。PPV前駆体薄膜を、室温で1%ACN溶液から回転成形した。次いで、前記前駆体薄膜を、200℃で2時間にわたって加熱処理することで共役PPVに変換した。10<sup>-6</sup>Torrの真空チャンバにおける熱蒸着によって、C<sub>60</sub>層を成膜した。その画像エレメントから得られたスペクトル応答性を図11に示してある。そのデータは、-10Vの逆バイアス下での素子で得たものである。

## 【0088】

(43)

本実施例は、ヘテロ接合構造で製造した有機光ダイオードで、高い光応答性を得ることができることを示している。スペクトル応答性は、有機材料を適切に選択することで、UV、可視および近赤外スペクトル領域を網羅することができる。

## 【0089】

## (実施例6)

単層構造および2層構造で、有機分子から画像エレメントを作製した。六量体フェニル (sexiphenyl) (6P) 素子と6P (800 Å) / C<sub>60</sub> (800 Å) ヘテロ接合素子 (ITO電極とAl電極の間に挟持) のスペクトル応答性を図12Aに示してある。それらは、-10Vの逆バイアス下で測定した。真空チャンバにおいて有機薄膜を熱蒸着した。6P素子の光応答性は、純粹にUVにおいてのものである。短波長カットオフは、主として、ITO電極の透過によって生じるものである。ITO電極に代えてPANI-CSAまたはPPyなどの半透明ポリマー電極を用いることで、光感度は230nmまで広がった。6P / C<sub>60</sub>ヘテロ接合素子では、感光性が大きくなり、感度のスペクトル領域は、C<sub>60</sub>による吸収によって、可視スペクトル領域に広がった。C<sub>60</sub>層および6P層の厚さを変えることで、可視領域での感光性を調節した。図12Bに示したように、6P (800 Å) / C<sub>60</sub> (3000 Å) の正面にUV透過性帯域フィルタを設けることで、UVのみ (可視での感受性なし) の検出を行った。

## 【0090】

C<sub>60</sub>層に代えて広帯域電子受容体を用いることもできる。ITO / 6P / PPOPH / Al素子の光応答性も図6bに示してある。カソード材料 (例えば、Oriental製、#R5764, Oriental catalog, 1994) を用いた光電管における感光性と同等の20mA / ワットを超える感光性を有する光学フィルタを用いずに、可視ブラインドUV検出が行われる。

## 【0091】

本実施例は、有機分子を用いて製造した有機光ダイオードで、高い光応答性を得ることができることを示している。スペクトル応答性は、有機材料を適切に選択することで、UV、可視および近赤外スペクトル領域を網羅することができる。

(44)

。スペクトル応答性は、有機層の厚さを変えることで調節することもできる。UVのみに感受性の有機材料を用いて、あるいはUV通過光学フィルタと組み合わせた広帯域センサを用いて、可視に感度を持たないUVのみの検出を行うことができる。

## 【0092】

## (実施例7)

ポリ(p-フェニレン)(PPP)、PPP誘導体、およびPCBM(改善された可溶性を有するC<sub>60</sub>誘導体である)を用いて、実施例6の実験を繰り返した。有機溶媒に可溶であるPPP誘導体を用いて、回転成形によって、単一層PPP素子、PPP/C<sub>60</sub>2層素子およびPPP:C<sub>60</sub>ブレンド素子を作製した。図12に示したものと同様の結果が得られた。

## 【0093】

本実施例は、可溶性の分子およびポリマーを用いる回転成形によって、UV検出器を作製することができることを示している。

## 【0094】

## (実施例8)

PPV/ITO/P3OT/Al構造で、P3OTおよびPPV薄膜を用いて、画像エレメントを作製した。PPV薄膜を、ダイオード正面の光学フィルタとして用いた。光応答性を図13に示し、標準的なヒト眼球の視覚応答V(λ)と比較した。

## 【0095】

本実施例は、有機光センサを用いて画像エレメントを製造することができ、前記画像エレメントが、ヒト眼球に非常に近い光応答性を有することを示している。したがって、そのような画像センサの出力は、照射エネルギーではなく、光度に比例している。本実施例はさらに、実施例2を併せて、有機薄膜の厚さ、有機材料の光学ギャップおよび画像エレメント正面の光学フィルタ層を選択することによって、画像エレメントのスペクトル応答性を所望の波長領域に操作することができることも示した。

## 【0096】

(45)

## (実施例9)

赤、緑および青の3色を識別しながら、図2Dに示した構造で、フルカラー画像エレメントを作製した。その画像エレメントは、光学ギャップが異なる3個の有機光検出器で構築した。A1電極を有するシリコンウェハ上で素子を作製し、これはシリコン技術で形成された読出し回路を有する混成素子を示唆するものであった。赤色センサ画素を、厚さ約2000 ÅのP3HTから製造した。次に、赤色画素領域の上部に金薄層(約200 Å)を成膜した。次に、緑色画素および青色画素用の領域におけるP3HT薄膜を除去(レーザアブレーションまたはプラズマエッチングによって)することで、赤色ポリマーの領域を画定した(図2Aを参照)。緑色センサを、MEH-PPV膜(1500 Å)で製造し、上部に200 ÅのAu電極を設けた。MEH-PPV薄膜(赤色画素の上部に)は、赤色センサについての短波長カットフィルタとしても機能する(図2Bを参照)。次に、青色画素領域のMEH-PPV薄膜を除去し、BuEH-PPV層の成形と上部Au電極を蒸着することで、青色センサを作製した。青色センサ用の有機薄膜には、パターンニングは必要なかった(図2Dを参照)。

## 【0097】

赤、緑および青の色画素のスペクトル応答性を測定し、図14に結果を示した。赤、緑および青の応答性は、相当するCIE色度色基準に非常に近い。スペクトル応答は、光学ギャップと感知層の厚さを変えることで、詳細に調節することができる。

## 【0098】

同様の実験を、ガラスや石英などの他の基板で繰り返した。素子性能(電流-電圧特性、スペクトル応答性など)は、基板材料に影響されなかった。

## 【0099】

半透明Au電極の正面に透明コーティングを配置し、色画素のスペクトル応答を再度調べた。上部電極正面の透明誘電体コーティングによってスペクトル応答性を変えることができ、一定の波長において感光性を高め得ることが認められた。

## 【0100】

(46)

本実施例は、追加のカラーフィルタを用いる必要なく、赤、緑および青の色センサとフルカラー画像画素を図2に示した構成で作製できることを示している。その作製方法は室温で行うことができ、基板の加熱は必要ない。

#### 【0101】

この「逆」構造は、半導体ウェハ上または絶縁基板上に製造されたアクティブ回路（スイッチ素子、駆動部および読出し回路）との混成化に特に好適である。

#### 【0102】

##### （実施例10）

積層構造で赤、緑および青のセンサを作製した図3Aに示した構造で、フルカラー画像エレメントを作製した。これらは、実施例9で用いた材料と同様の、500nm、600nmおよび700nmに異なる長波長カットオフ値をそれぞれ有する3個の有機光検出器を用いて構成した。前記素子は、パターニングされたITO電極31)を設けたガラス基板上に作製した。青色センサをPPV膜（約2000Å）の層で作製し、薄い（100～400Å）半透明Al電極（32）でコーティングした。Al電極（32）はさらに、緑色センサのカソードとしても機能させた。緑色センサをMEH-PPV膜（約2000Å）で形成した。次に、薄い（100～400Å）の半透明Au層（33）を真空蒸着させた。そのAu電極は、緑色センサおよび赤色センサにおける共通アノードとして機能する。このアノード電極は、より高い光透過率を有する有機導電性材料で作製することもできる。赤色センサをP3HT（厚さ約2000Å）で作製した。最後に、Al電極（34）をP3HT膜上部に成膜し、赤色センサのカソードとした。

#### 【0103】

赤、緑および青の色画素のスペクトル応答性を測定し、その結果を図15に示した。青色センサ層は、緑色センサおよび赤色センサ用の青色カットフィルタとしても機能した。同様に、緑色センサ層は、赤色センサ用の緑色カットフィルタとしても機能した。このように、各センサの光学ギャップによってスペクトル応答性を調節して、CIE色基準に正確に一致するようにした。実際には、これらの多色画像エレメントは、赤、緑および青のスペクトル領域に限定されるものではない。それらは、UVから近赤外までの所望のスペクトル領域に対して定義す

(47)

ることができる。

#### 【0104】

図3Bに示した積層構造でもフルカラー画像エレメントを作製した。この場合、光学的に不透明な基板（シリコンウェハ）を基板材料として用いた。色センサの積層順序は図3Aに示したものと逆とし、赤色センサを基板に最も近くした。この場合、BuEH-PPV（室温で可溶な青色感知材料）を青色センサに用いた。上部電極（31）としては、透明ポリマー電極を用いた。

#### 【0105】

誘電体層が各金属／有機物／金属センサに挿入されている、図4に示した積層構造でもフルカラー画像エレメントを作製した。

#### 【0106】

本実施例は、赤、緑および青の色センサとフルカラー画像画素を、追加のカラーフィルタを使用せず、図3、図3' および図4に示した構成で作製可能であることを示している。これらの構造は、行列アドレス可能な受動的画像センサの作製に好適なだけでなく、半導体ウェハ上または絶縁基板上に金属酸化物半導体（MOS）法によって製造されたマイクロスイッチ素子などのアクティブ回路と容易に混成化される。図4の構造は、作製工程時に有機層が交差汚染を受けるような状況あるいは色センサ間の回路絶縁が必要な場合に使用することができる。

#### 【0107】

##### （実施例11）

図5Aに示した構造で、フルカラー画像エレメントを作製した。この場合、全ての色画素について、感知素子として、P3HTで作製した広帯域光センサを用いた。赤、緑および青の色選択は、センサ層正面に集積された光学エタロンのマトリクスによって行った。基板としてはガラスを用いた。エタロンのミラーとして、ガラスの上部にA1（約500Å）層を成膜した。次に、可視光に対して透明な層（本実験では6P）を熱蒸着によって成膜した。6P層の厚さ（d）を各センサ部位で調節して、 $\sim 2nd = 650\text{ nm}$ 、 $550\text{ nm}$ および $450\text{ nm}$ とした。この場合、 $n \sim 1.6$ が6Pの屈折率である。次に、6P層上にAu膜（300～500Å）を成膜し、画素の大きさにパターンニングした。次に、P3H



(48)

Tを室温で3%トルエン溶液から回転成形した。次に、感知素子のカソード電極として、Al層を成膜した。

#### 【0108】

赤、緑および青の色画素のスペクトル応答性は、それぞれ約650nm、約550nmおよび約450nmを中心とするガウス型である。これらはほとんど、エタロン（この場合、光学フィルタとして機能）の透過特性によって決まる。Al電極およびAu電極（51、53）の厚さによって、詳細な帯域幅と透過帯域の中心周波数を調節して、CIE色基準に適合させることができる。この方法により、高品質のスペクトル純度を有するフルカラー画像エレメントが得られる。その多色画像エレメントは、赤、緑および青のスペクトル領域に限定されるものではない。それらは、固有の帯域幅を有するUVから近赤外の所望のスペクトル領域に対して設計することができる。

#### 【0109】

図5Bに示した構造でもフルカラー画像エレメントを作製した。この場合、基板材料としては、光学的に不透明な基板（シリコンウェハ）を用いた。最初にセンサエレメントをP3HTで作製し、次に赤、緑および青領域で光透過があるエタロン共振器を作製した。

#### 【0110】

この実施例は、光学エタロン素子と広帯域有機光センサと組み合わせることで、図5に示した構成で赤、緑および青の色センサとフルカラー画像画素を作製することが可能であることを示している。その作製では、基板の加熱は行わなかった。エタロンは、高い色純度を有するカラーフィルタを提供するものである。限られた光透過を有する金属層をセンサのアノードとして用いたが、その構成は、コンタクト電極と接続に低抵抗が必要である高画素密度用途に特に好適である。この構造は、行列アドレス可能な受動的画像センサの作製に好適だけでなく、シリコンウェハあるいはガラス、サファイアまたはポリマー基板上に作製されたアクティブ回路（CMOS駆動部またはTFTマトリクスなど）と容易に混成される。

#### 【0111】

(49)

## (実施例12)

図6に示した構造で、フルカラー画像エレメントを作製した。感知素子には、P3HTで作製した広帯域光センサを用いた。色選択アノード電極としては、ITO／カラーフィルタ／ガラス基板を用いた。この種の基板は、LCDカラーディスプレイの作製で広く使用されている既存の技術である。色センサとフルカラー画像エレメントは、ポリマーコーティングと対向電極形成という2段階で作製することができる。対向電極としてはAgを使用した。ITO／カラーフィルタ／ガラス基板の透過率および画像エレメントの相当するスペクトル応答性を図16に示してある。

## 【0112】

本実施例は、市販のITO／カラーフィルタ／ガラス基板を用いて、図6に示した構成で、赤、緑および青の色センサならびにフルカラー画像画素を、簡単な2段階で作製可能であることを示している。この画像エレメントを用いて、行列アドレス可能な受動的な光ダイオードアレイならびに活性センサにおける感知素子を構築することができる。そのセンサマトリクスは、シリコンウェハ上のCMOS駆動部あるいは無機もしくは有機半導体で製造されたTFTマトリクスと混成させることができる。

## 【0113】

## (実施例13)

図7に示した構造で、フルカラー画像エレメントを作製した。感知素子としては、P3HTで製造された3個の広帯域光センサを用いた。アノード電極としては、ITO／ガラス基板を用いた。素子正面にプリズムを配置することで、赤、緑および青の色選択ならびに3個の画素に対する位置決めを行った。ガラス／ITO基板の正面にプリズムのアレイを有する光学プレートを用いて、色センサおよびフルカラー画像エレメントを、ポリマーコーティングおよび対向電極形成という2段階で作製した。画像エレメントのスペクトル応答性を測定したところ、広帯域のモノクロ画像エレメントから得られたもの（例えば、図8を参照）と同様であるが、相当する画素において、それぞれ赤、緑および青の領域で3個の分離した部分に分けられることが認められた。

(50)

## 【0114】

本実施例は、市販のITO／カラーフィルタ／ガラス基板を用いる簡単な2段階で、図7に示した構成で、赤、緑および青の色センサならびにフルカラー画像画素を作製可能であることを示している。この画像エレメントを用いて、行列アドレス可能な受動的光ダイオードアレイならびに活性センサにおける感知素子を構築することができる。そのセンサマトリクスは、シリコンウェハ上のCMOS駆動部あるいは無機もしくは有機半導体で製造されたTFTマトリクスと混成させることができる。

## 【0115】

## (実施例14)

実施例10のものと同様の積層構造で、UVおよび可視の2色画像エレメントを作製した。ガラス基板からの層順序は、ITO／6P (2000 Å)／Al (300 Å)／P3OT:C60 (2000 Å)／Auである。括弧内の数字は、相当する層の厚さである。このセンサを、図18に示した回路で接続した。Al層を、両センサの共通カソードとして用いた。ITO／6P／Alセンサからの読取値はUVスペクトル領域での照射を示しており、Al／P3HT／Auセンサからの読取値はスペクトルの可視領域において照射を示していた。これら2個のセンサのスペクトル応答性を図17に示した。

## 【0116】

本実施例は、UVと可視の2種類のスペクトル帯域を有する画像エレメントを示している。これらの2種類の信号を同時に調べることができる。各層について適切な感知材料を選択することで、同様にして、特定の波長で分離された2個（またはそれ以上）のスペクトル領域を有する光センサを得ることができる。

## 【0117】

## (実施例15)

ITO／PPV／C60／Alの構造で有機光センサを作製し、図5に示した順序と同様の順序でミラー／液晶／ミラー型の微細空洞フィルタと組み合わせた。微細空洞液晶セルが、一体型センサのスペクトル応答性を決定する狭帯域光学フィルタを形成した。ミラーの反射率によって、応答プロファイルの帯域幅を変え

(51)

ることができる。液晶層を挟持するミラー材料にはアルミニウムを使用した。一体型検出器の応答波長は、液晶層の厚さによって選択することができ、液晶層を挟持するAuミラーに印加されるバイアスによって調整することができる。この一体型素子は、分光機能を有するフラットパネルモノクロメータを形成している。そのような新規なフラットパネルモノクロメータを用いて、入射光のスペクトル分布を測定することができる。

#### 【0118】

別の種類の波長調節可能な光学フィルター干渉フィルタを用いて、実験を繰り返した。市販の製品（Oriol、カタログ番号7155）と同様の波長調節可能な干渉フィルタを、ITO/MEH-PPV:PCBM/Alの構造で作製した広帯域有機光検出器の正面に配置した。上記で使用した金属ミラーとは対照的に、これらの干渉フィルタは誘電体コーティングから製造される。この一体型素子のスペクトル応答性を図19に示してある。波長選択範囲は、400から700nmであった。

#### 【0119】

結果は、一体型光センサが狭いスペクトル応答性（約10nm）と波長選択性（400～700nm）を有することを示している。

#### 【図面の簡単な説明】

以下、図面を参照しながら、本発明についてさらに詳細に説明する。

#### 【図1A】

組み立てて回路とした有機光ダイオードで製造された単色画像エレメント（10A）の断面図である。ループに挿入された電流計または他の読出し回路（16）によって光電流を読み出すことができる。

#### 【図1B】

透明電極が活性層の自由面と接触している、いわゆる逆構成の単色画像エレメント（10B）の断面図である。

#### 【図2A】

共通電極（2D）を有する赤色、緑色および青色の副画素からなるフルカラー画像エレメントの断面図であり、作製工程を示すものである。

## 【図2B】

共通電極（2D）を有する赤色、緑色および青色の副画素からなるフルカラー画像エレメントの断面図であり、作製工程を示すものである。

## 【図2C】

共通電極（2D）を有する赤色、緑色および青色の副画素からなるフルカラー画像エレメントの断面図であり、作製工程を示すものである。

## 【図2D】

共通電極（2D）を有する赤色、緑色および青色の副画素からなるフルカラー画像エレメントの断面図であり、作製工程を示すものである。

## 【図2E】

共通電極（2D）を有する赤色、緑色および青色の副画素からなるフルカラー画像エレメントの断面図であり、分離したコンタクト電極を有するこの構成の代替形態を示すものである。

## 【図3A】

積層構造で赤色、緑色および青色の有機センサからなるフルカラー画像エレメント（30A）の断面構造を示す図である。

## 【図3B】

図3Aの構造と比較して逆の構造でのフルカラー画像エレメント（30B）の断面構造を示す図である。

## 【図3' A】

図3Aと同様であるが、誘電体層が各種色センサそれぞれを分離している、積層構造で赤色、緑色および青色の有機センサからなるフルカラー画像エレメント（30' A）の断面構造を示す図である。

## 【図3' B】

図3' Aの構造と比較して逆の構造でのフルカラー画像エレメント（30' B）の断面構造を示す図である。

## 【図4A】

積層構造で色可変液晶カラーフィルタおよび広帯域有機光センサからなるフルカラー画像エレメント（40）の断面構造を示す図である。

(53)

## 【図4B】

液晶カラーフィルタパネルと組み合わせたフルカラー画像エレメントについての他の2種類の積層構造40'および40''の断面構造を示す図である。

## 【図4C】

液晶カラーフィルタパネルと組み合わせたフルカラー画像エレメントについての他の2種類の積層構造40'および40''の断面構造を示す図である。

## 【図5A】

3個の同一の広帯域有機光センサと3個の光学エタロンで構成される赤色、緑色および青色の有機センサからなるフルカラー画像エレメント(50A)の断面構造を示す図である。

## 【図5B】

図5Aのものと比較して逆の構造でのフルカラー画像エレメント(50B)の断面構造を示す図である。

## 【図6】

3個の同一の広帯域有機センサとカラーフィルタ/I TO基板から作製される赤色、緑色および青色の副画素からなるフルカラー画像エレメント(60)の断面構造を示す図である。

## 【図7】

3個の同一の広帯域有機センサと光分散素子(プリズムまたは格子)で作製される赤色、緑色および青色の副画素からなるフルカラー画像エレメント(70)の断面構造を示す図である。

## 【図8】

I TO/P 3 O T/A u 構造で作製された画像エレメントの光応答性を示し、非晶質シリコン製の光起電力電池の応答性と比較したグラフである。

## 【図9】

I TO/P 3 O T : C 60 ブレンド/A l 構造で製造された画像エレメントの光応答性を示すグラフである。

## 【図10】

I TO/MEH-P P V/MEH-P P V : P C B M ブレンド/A l 構造で製

(54)

造された画像エレメントの光応答性を示し（四角形）、MEH-PPV層を持たない素子（円形）と比較したグラフである。

## 【図11】

ITO/PPV/C<sub>60</sub>/Al 構造で製造された画像エレメントの光応答性を示すグラフである。

## 【図12A】

ITO/6P/Al および ITO/6P/C<sub>60</sub>/Al 構造で製造された画像エレメントの光応答性を示すグラフである。

## 【図12B】

UVフィルタおよび ITO/6P/PPOPH/Al と組み合わせた ITO/6P/C<sub>60</sub>/Al 構造で製造された画像エレメントの可視ブラインドUV応答性を示すグラフである。

## 【図13】

標準的なヒト眼球の可視応答  $V(\lambda)$  との比較で、PPV/PANI-CSA/P3OT/Al で製造された画像エレメントの光応答性を示すグラフである。

## 【図14】

図2Dに示した構成で作製された赤色、緑色および青色の画素からなるフルカラー画像エレメントの光応答性を示すグラフである。

## 【図15】

図5Aに示した構成で作製された赤色、緑色および青色の画素からなるフルカラー画像エレメントの光応答性を示すグラフである。

## 【図16A】

(a) 図6に示した構成で作製された赤色、緑色および青色の画素からなるフルカラー画像エレメントの光応答性、ならびに (b) 使用したカラーフィルタの透過特性を示すグラフである。

## 【図16B】

(a) 図6に示した構成で作製された赤色、緑色および青色の画素からなるフルカラー画像エレメントの光応答性、ならびに (b) 使用したカラーフィルタの透過特性を示すグラフである。

(55)

【図17】

図16Aのデータを得るのに使用した試験回路の模式的断面図である。

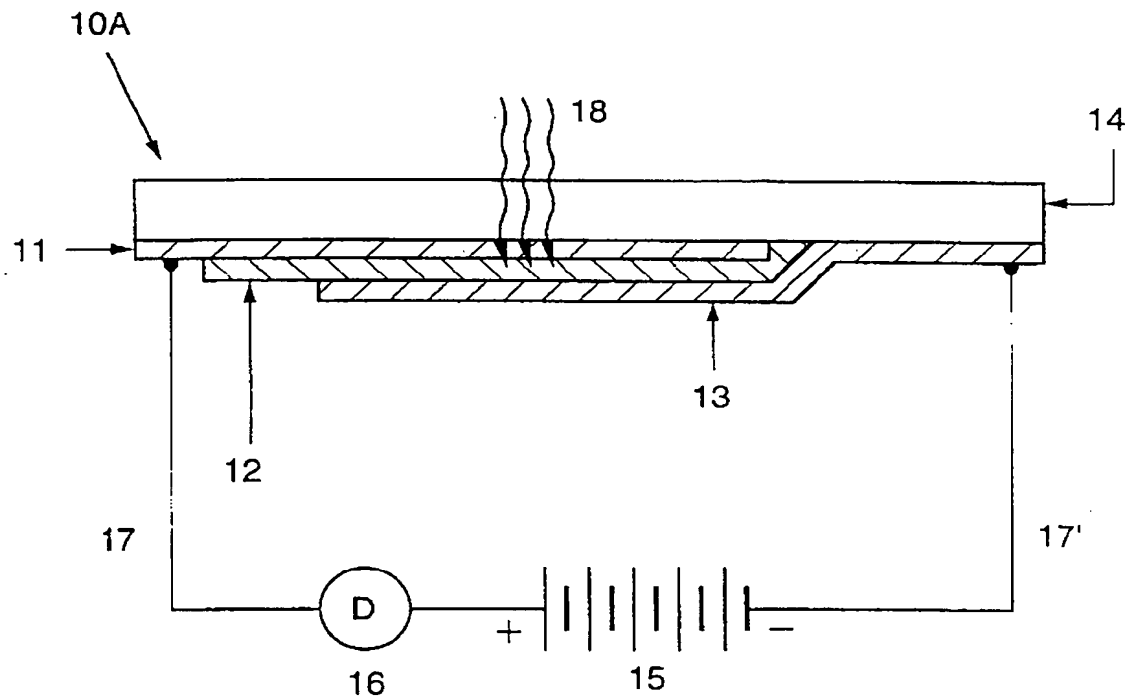
【図18】

UVおよび可視での2種類のスペクトル帯域に感受性である画像エレメントの光応答性を示すグラフである。

【図19】

狭帯域スペクトル応答を有する有機光センサのスペクトル応答性を示すグラフである。

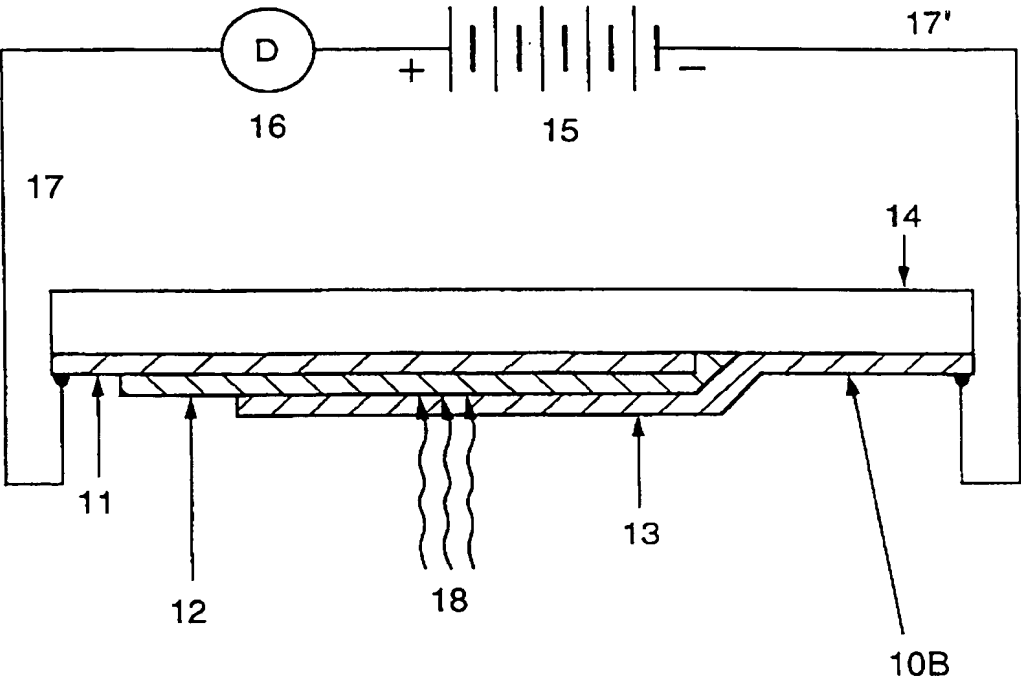
【図1A】



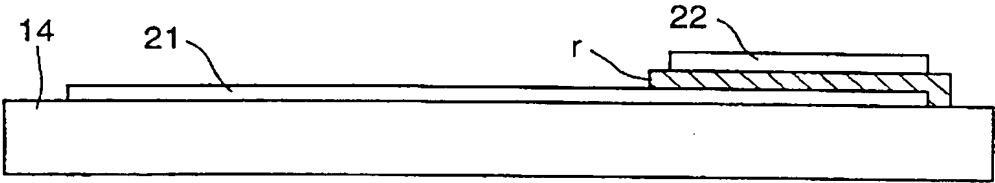


(56)

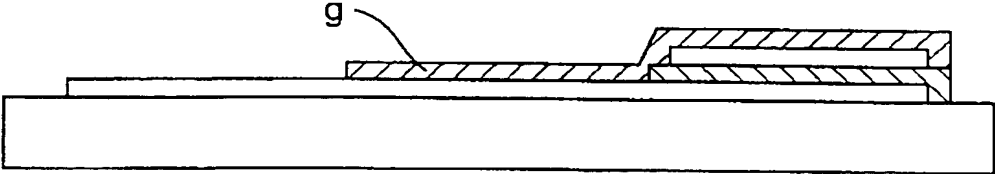
【図 1 B】



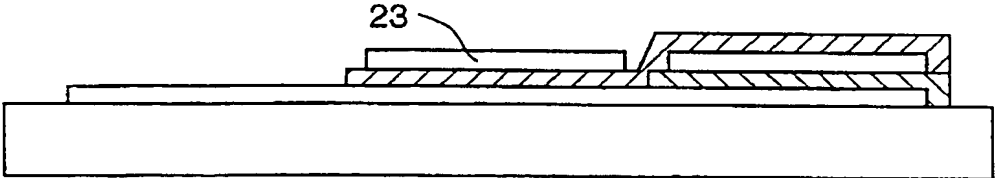
【図 2 A】



【図 2 B】

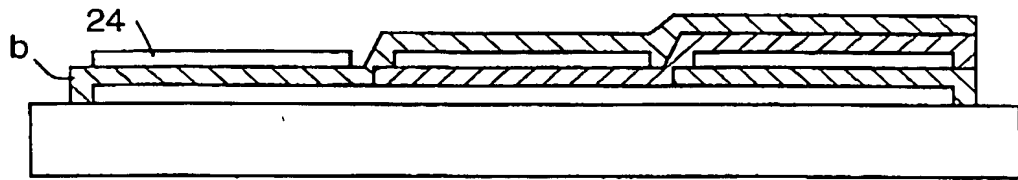


【図 2 C】

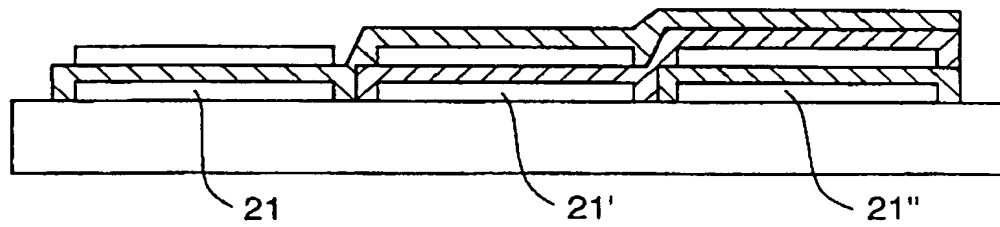


(57)

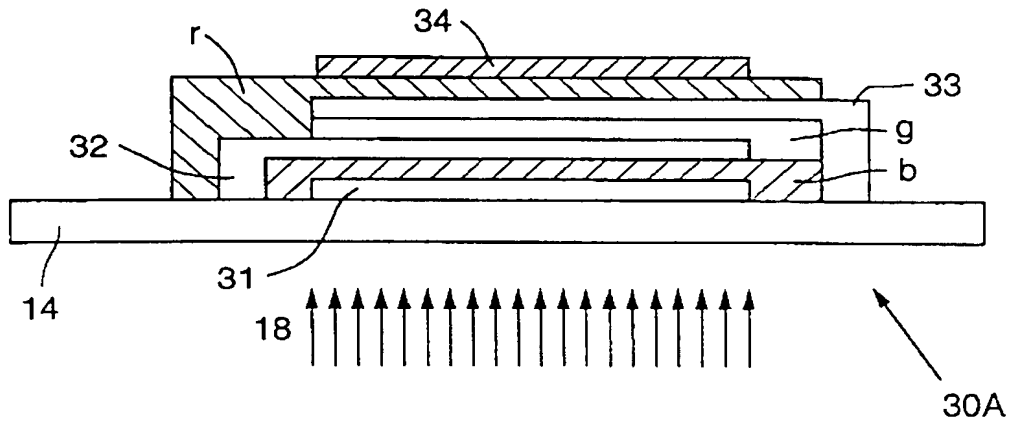
【図 2 D】



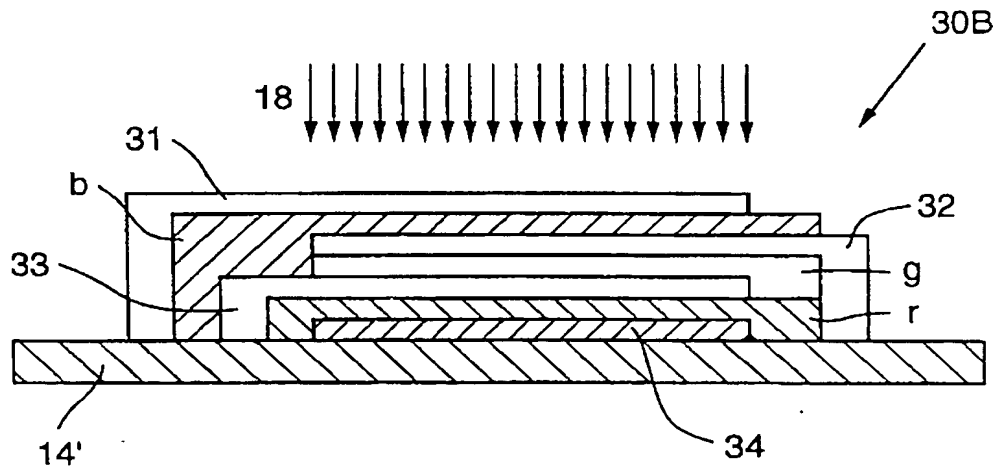
【図 2 E】



【図 3 A】



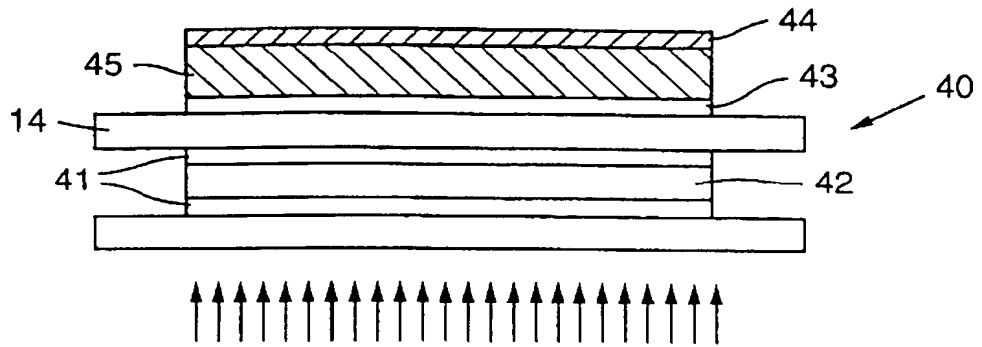
【図 3 B】



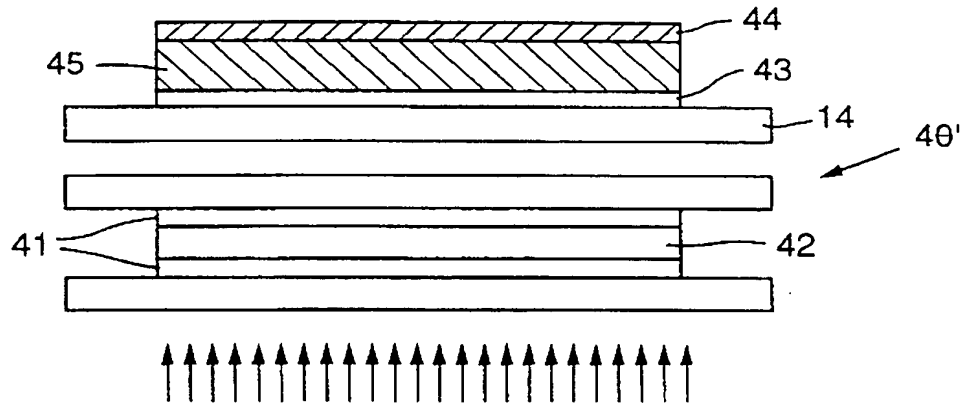


(59)

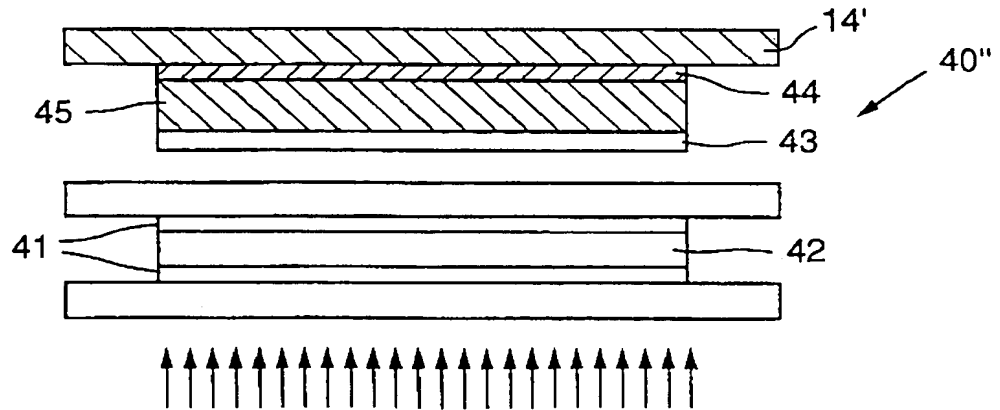
【図 4 A】



【図 4 B】

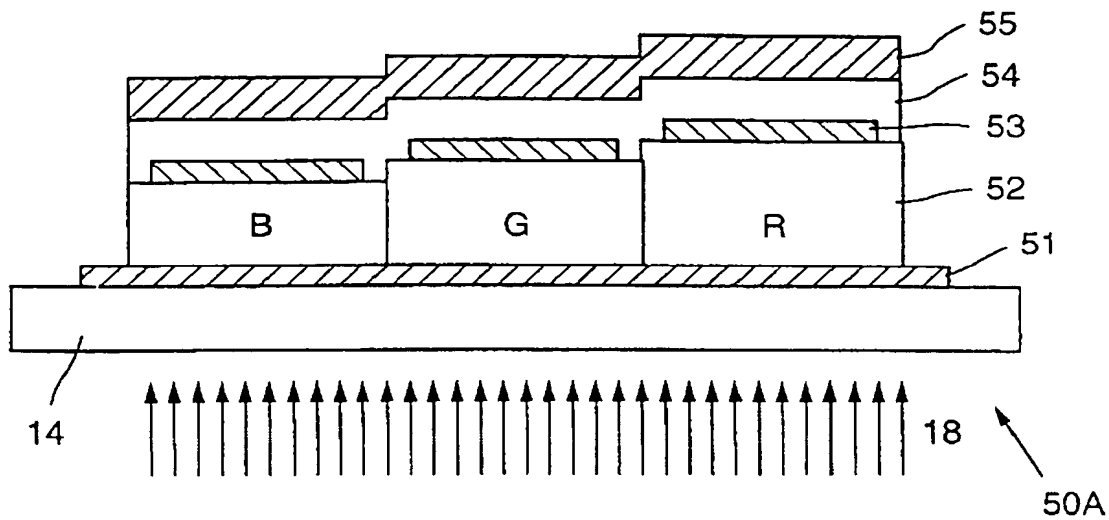


【図 4 C】

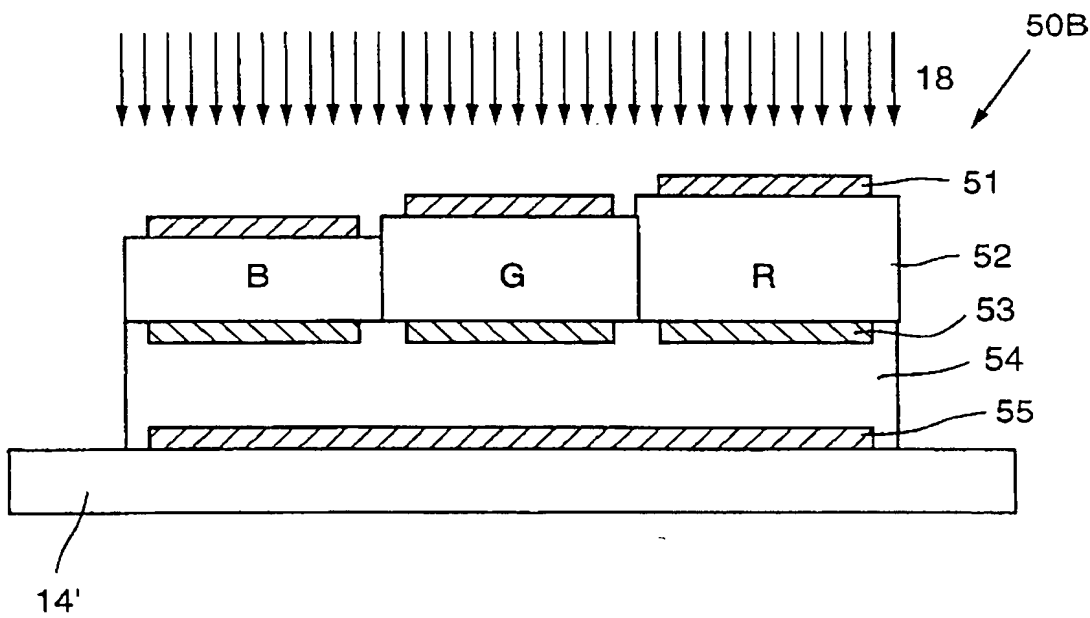


(60)

【図 5 A】

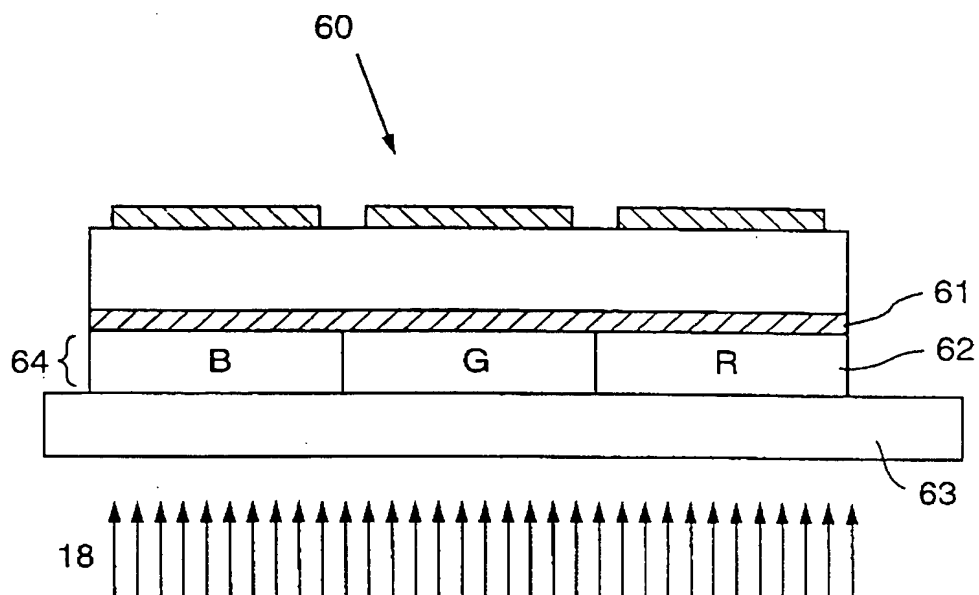


【図 5 B】

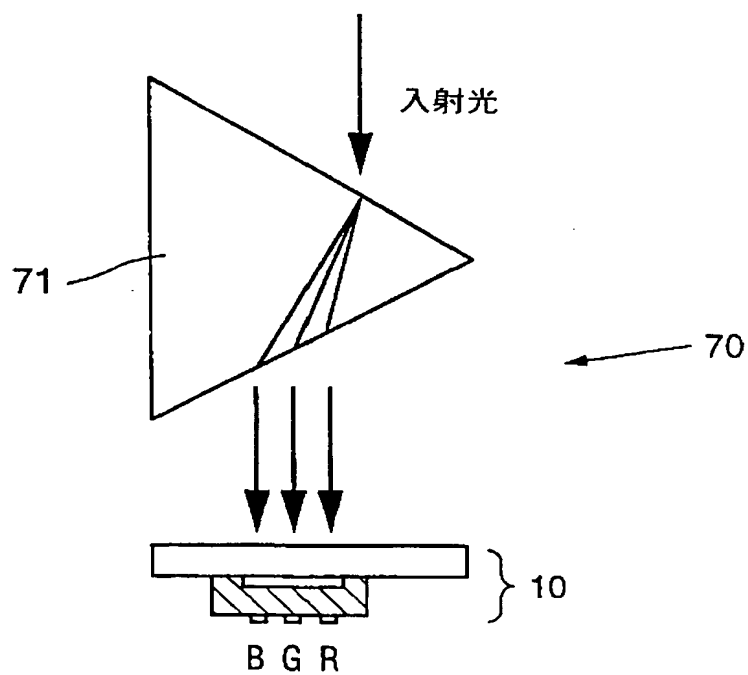


(61)

【図6】

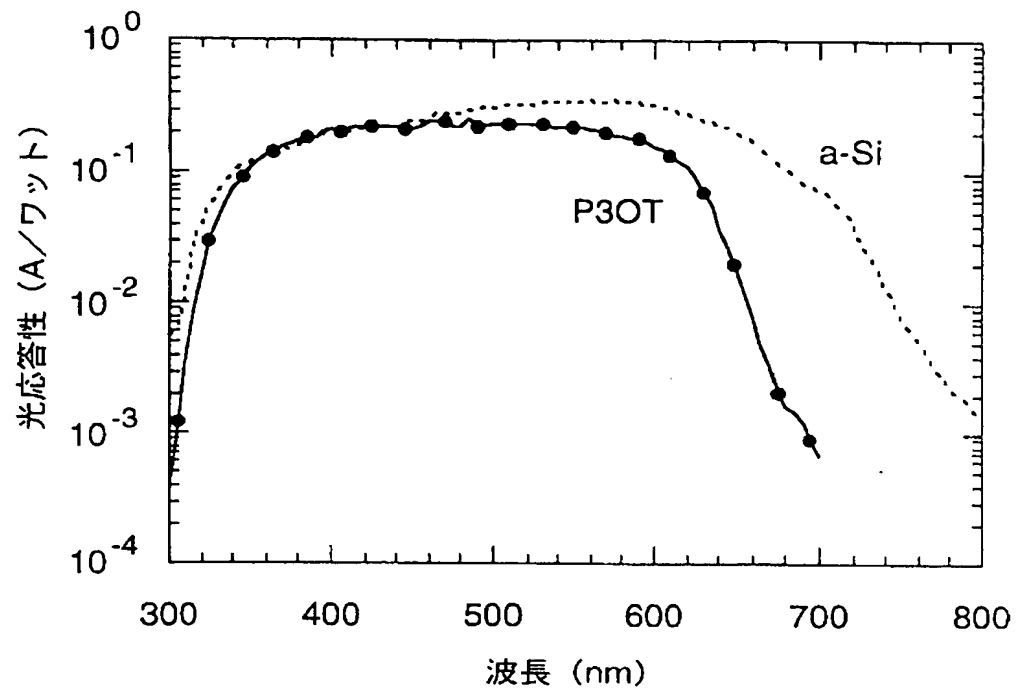


【図7】

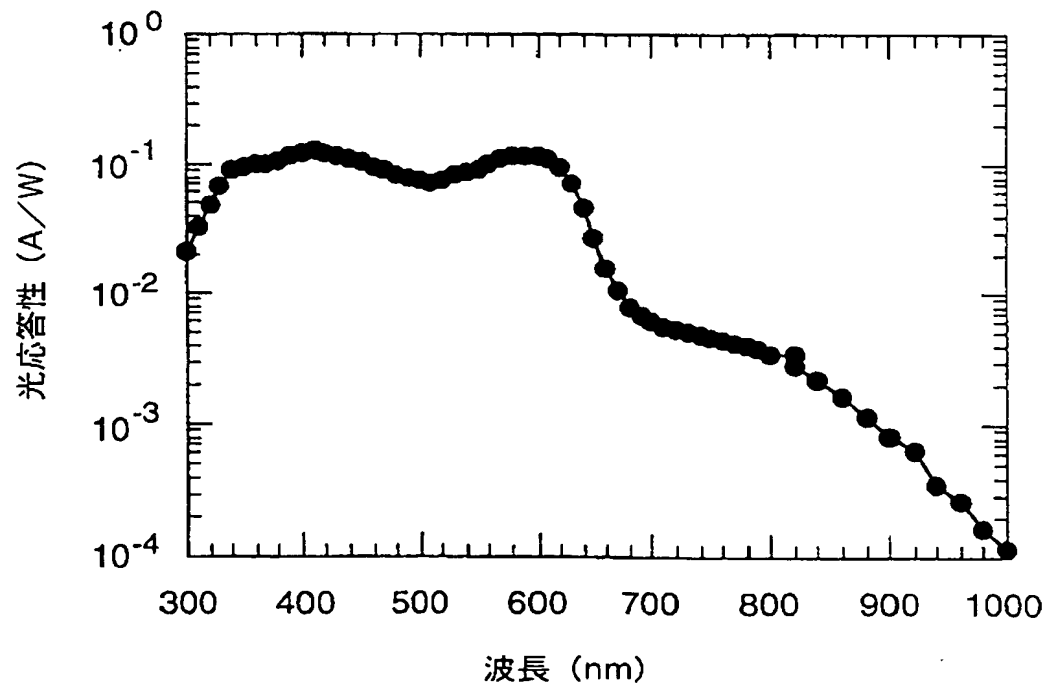


(62)

【図 8】

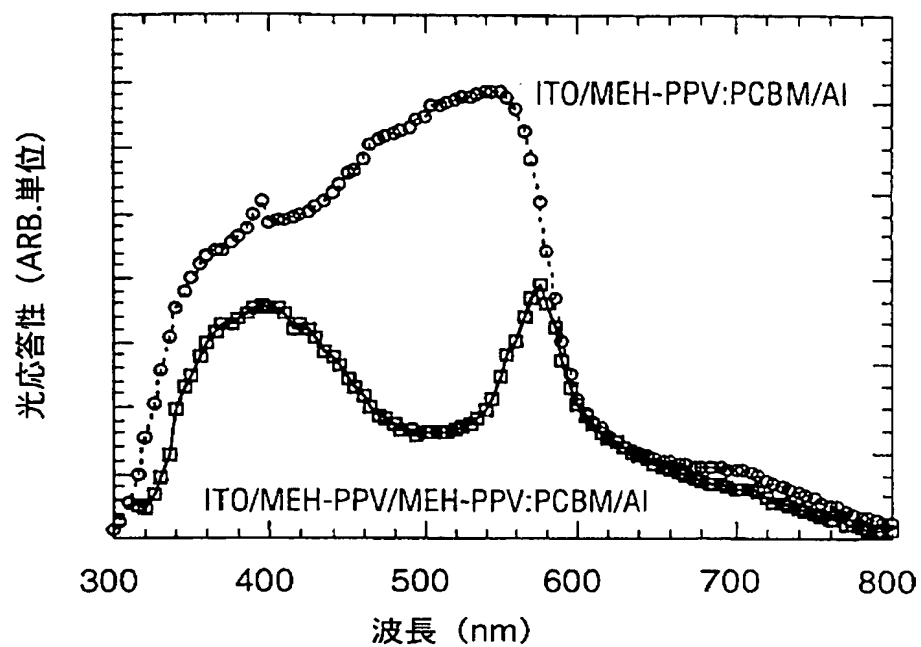


【図 9】

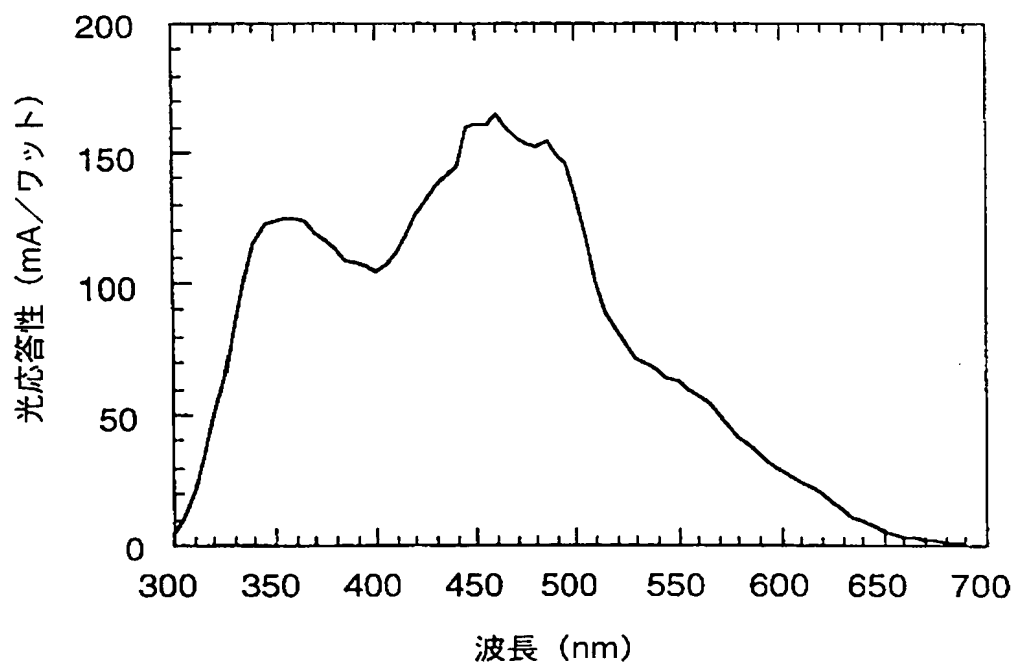


(63)

【図10】



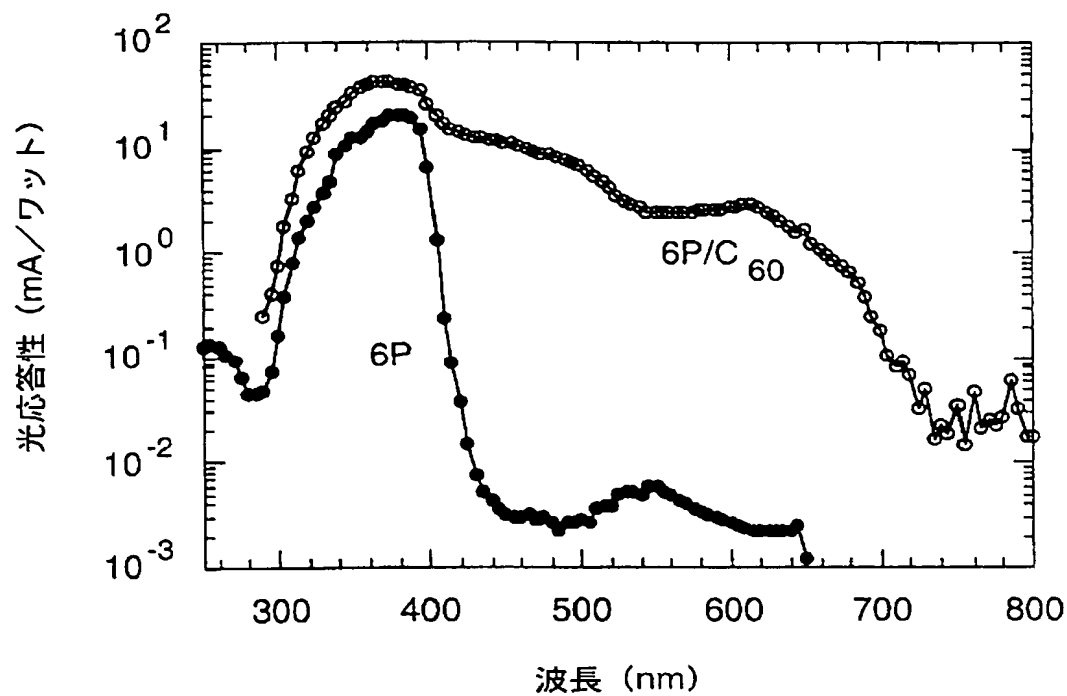
【図11】



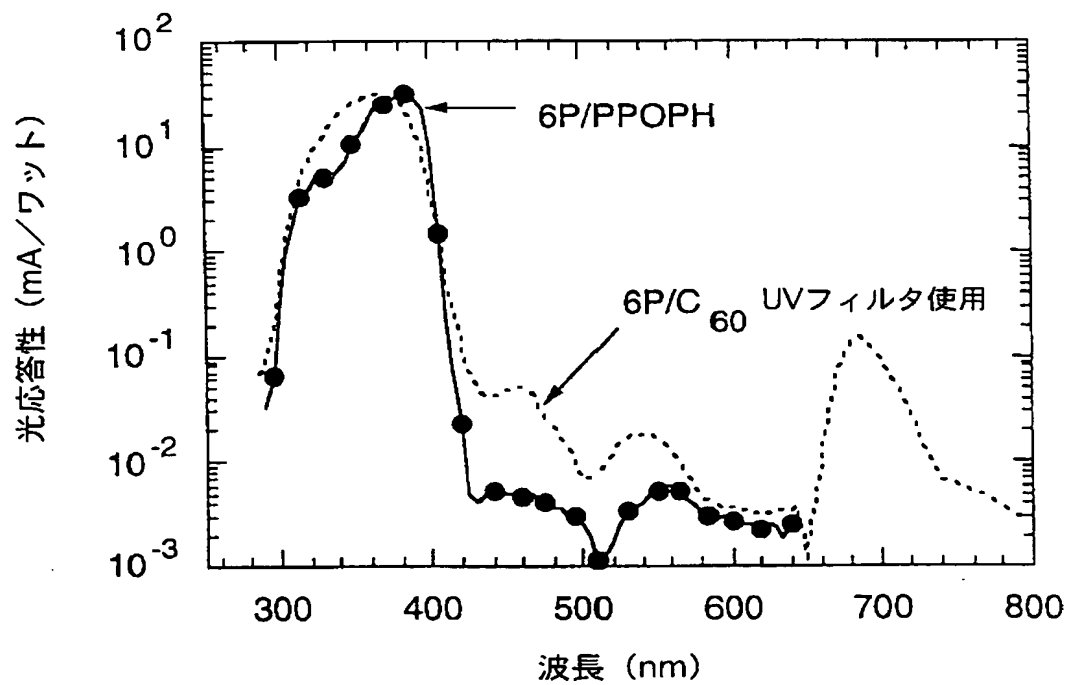


(64)

【図12A】

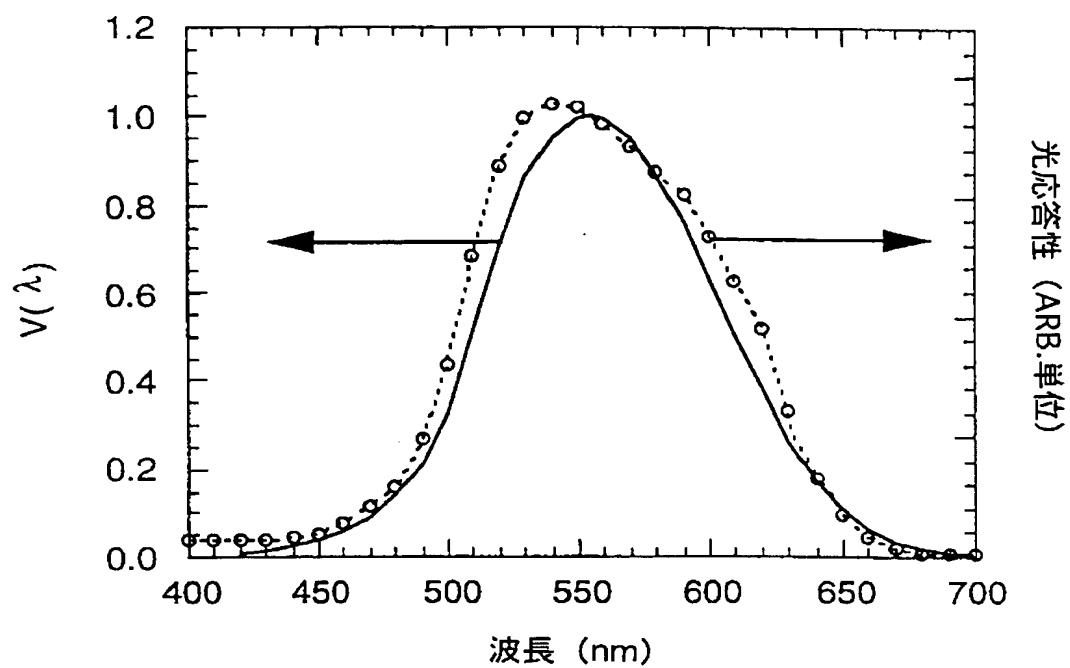


【図12B】

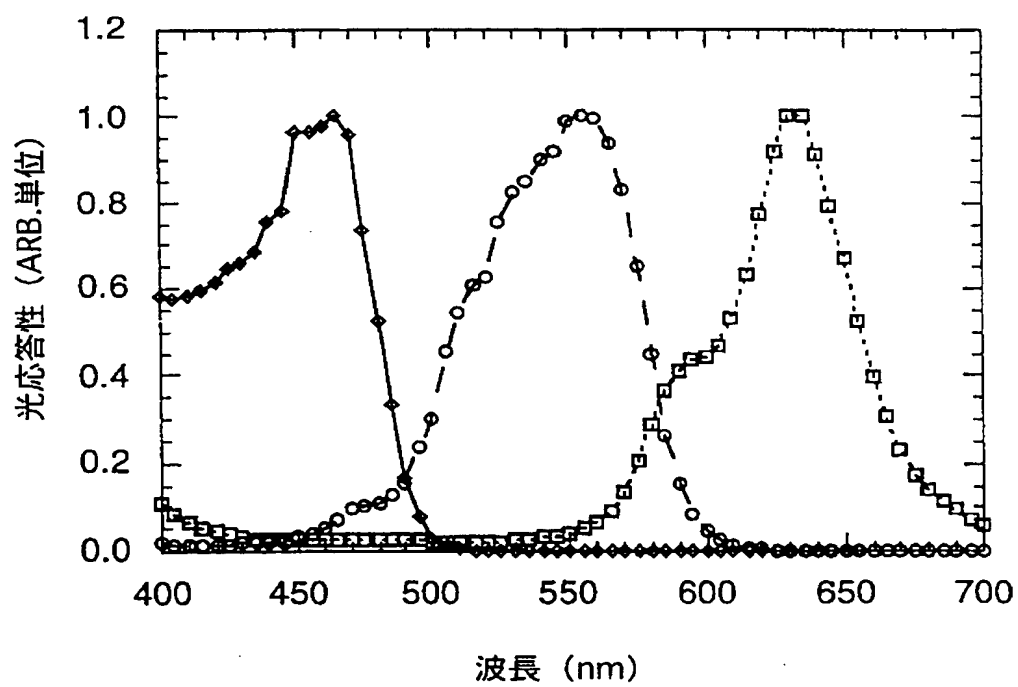


(65)

【図13】

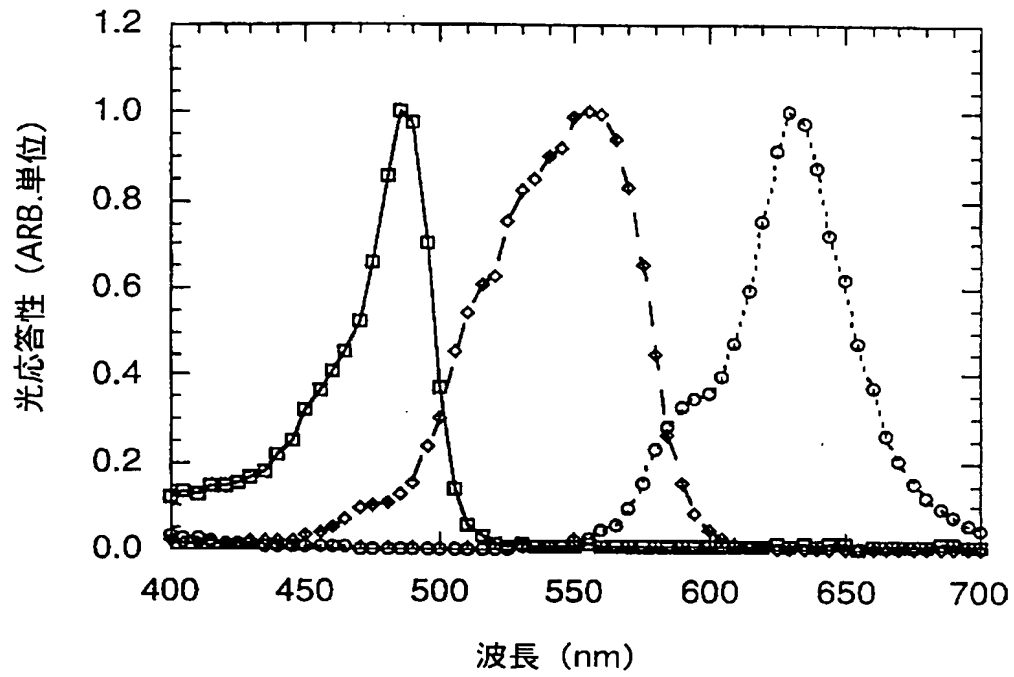


【図14】

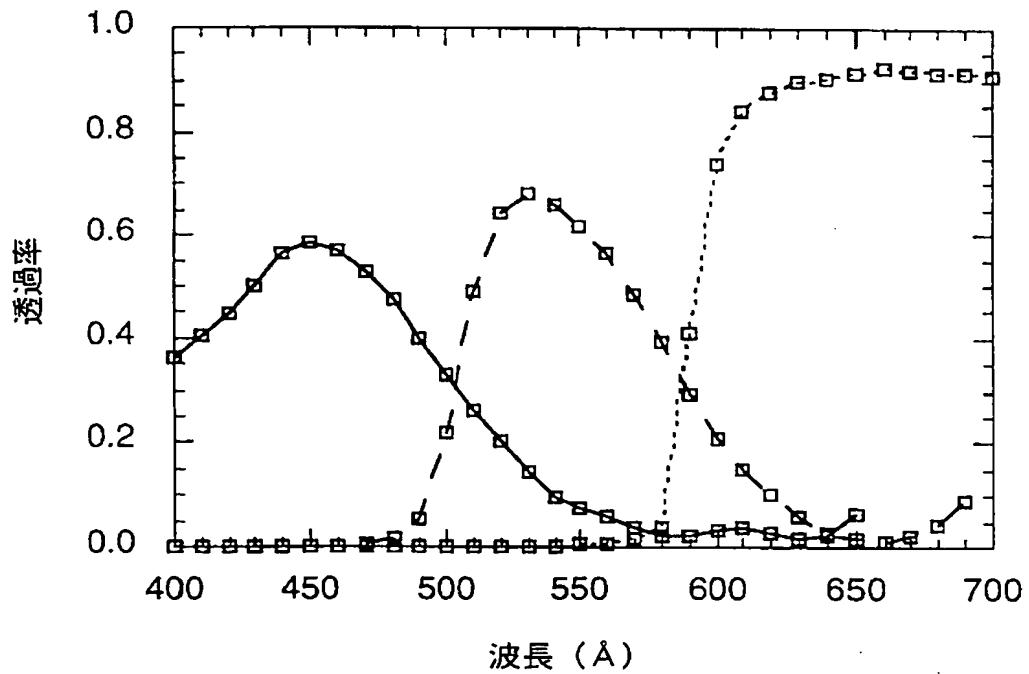


(66)

【図15】

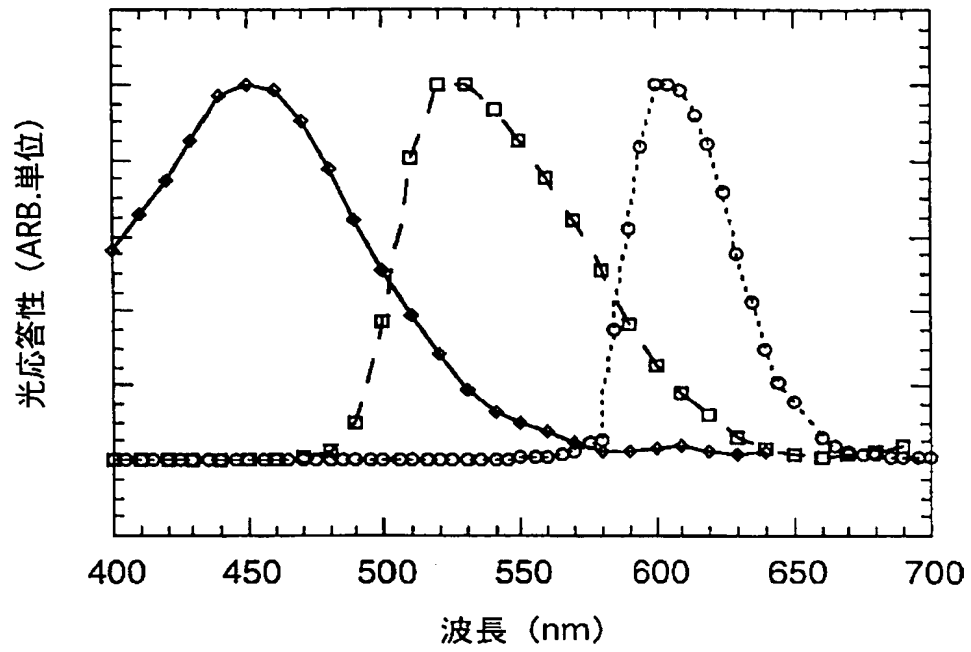


【図16A】

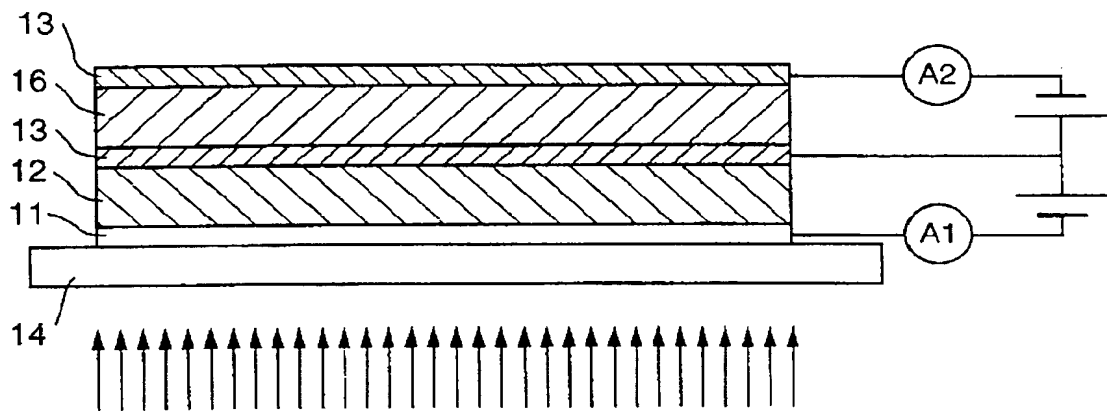


(67)

【図16B】

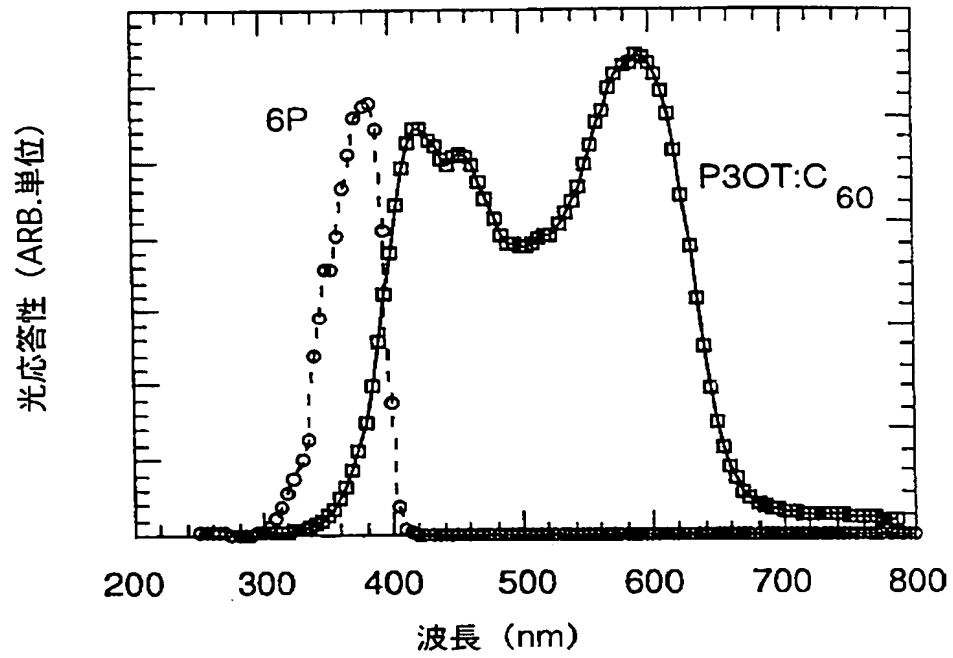


【図17】

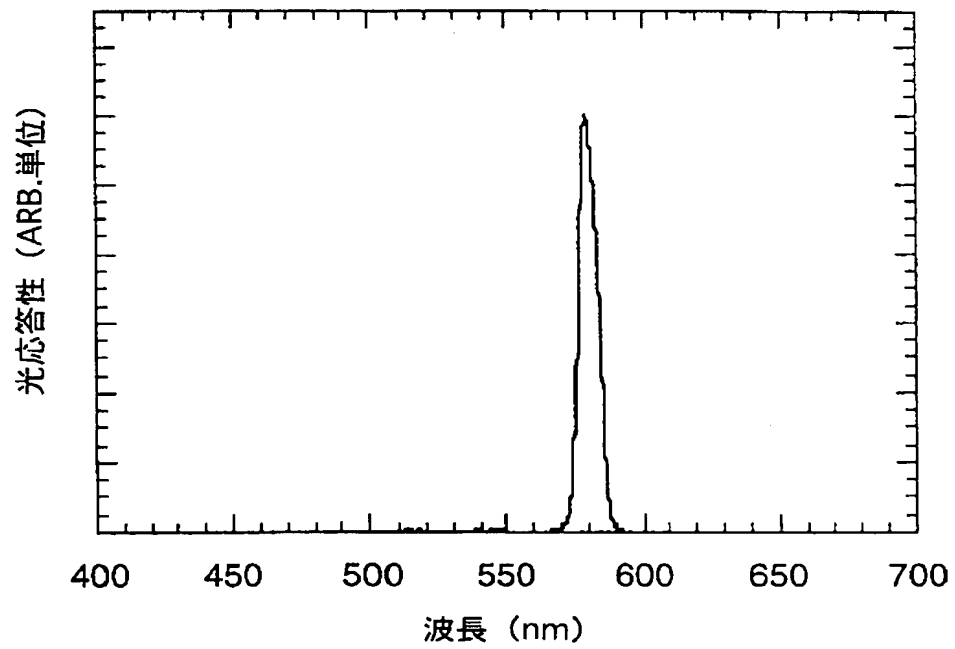


(68)

【図18】



【図19】



(69)

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Intern 1st Application No PCT/US 99/02242
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 H01L51/20 H01L27/146		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L G02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that each documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 102 (E-312), 4 May 1985 (1985-05-04) - & JP 59 229863 A (OKI DENKI KOGYO KK), 24 December 1984 (1984-12-24) abstract	1-4, 6, 8, 9, 31-33, 39
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 102 (E-312), 4 May 1985 (1985-05-04) - & JP 59 227171 A (OKI DENKI KOGYO KK), 20 December 1984 (1984-12-20) abstract	1-5, 8, 9, 31-33, 39
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 December 1999		Date of mailing of the international search report 13. 01. 00
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Visscher, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

(70)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/US 99/02242

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 136 (E-737), 5 April 1989 (1989-04-05) -& JP 63 300576 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 7 December 1988 (1988-12-07) abstract	11,13
Y	---	14,15,17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 136 (E-737), 5 April 1989 (1989-04-05) -& JP 63 300574 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 7 December 1988 (1988-12-07) abstract	11,12
Y	---	14,18
Y	GB 2 166 289 A (SHARP KK) 30 April 1986 (1986-04-30) abstract; figures 1-3 page 3, column 1, line 2 -column 2, line 76	15,17,18
A	US 4 514 755 A (Tabei MASATOSHI) 30 April 1985 (1985-04-30) abstract; figure 5 column 3, line 56 -column 4, line 60 column 7, line 51 -column 8, line 59	1-10
A	US 5 424 560 A (HARVEY III THOMAS B ET AL) 13 June 1995 (1995-06-13) figures 6,7,10 column 1, line 44 -column 2, line 28 column 2, line 61 -column 4, line 61	1-10
A	US 5 504 323 A (HEEGER ALAN J ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) cited in the application abstract; figure 2 column 1, line 65 -column 2, line 67 column 4, line 59 -column 6, line 37	1,8, 30-35
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 07, 31 August 1995 (1995-08-31) -& JP 07 099297 A (CANON INC), 11 April 1995 (1995-04-11) abstract	19-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 288 (E-358), 15 November 1985 (1985-11-15) -& JP 60 128785 A (MITSUBISHI DENKI KK), 9 July 1985 (1985-07-09) abstract	19-29

4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

(71)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.  
PCT/US 99/02242
**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.



(72)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 99/02242

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. Claims: 1-10,30-39

Multi-wavelength sensing element, comprising two (or three) laterally disposed photosensors on a common electrode, each made from a photoactive organic material with a different optical bandgap.

## 2. Claims: 11-18

Multi-wavelength sensing element, comprising two (or three) photosensors, each made from a photoactive organic material with a different optical bandgap stacked on top of each other wherein the sensors are either electrically connected via one (or two) common electrode(s) or electrically isolated via one (or two) dielectric layer(s) interposed between the sensors.

## 3. Claims: 19-29

Multi-wavelength sensing element comprising a photoactive organic sensor provided with a wavelength discriminating means so that the sensor is exposed to only one wavelength at a time.

(73)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/02242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59229863 A	24-12-1984	NONE	
JP 59227171 A	20-12-1984	JP 1750297 C JP 4033147 B	08-04-1993 02-06-1992
JP 63300576 A	07-12-1988	NONE	
JP 63300574 A	07-12-1988	JP 2566576 B	25-12-1996
GB 2166289 A	30-04-1986	JP 61077375 A DE 3533298 A	19-04-1986 27-03-1986
US 4514755 A	30-04-1985	US 4443813 A JP 60089968 A	17-04-1984 20-05-1985
US 5424560 A	13-06-1995	EP 0687019 A JP 8064862 A US 5681756 A	13-12-1995 08-03-1996 28-10-1997
US 5504323 A	02-04-1996	WO 9516275 A	15-06-1995
JP 07099297 A	11-04-1995	NONE	
JP 6D128785 A	09-07-1985	NONE	

(74)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード (参考)

H01L 49/02

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

Fターム (参考) 2H048 BA02 BA45 BB02 BB14 BB41

BB46

4M118 AA01 AA02 AA10 AB01 AB04

AB05 AB10 BA05 BA07 CA02

CA14 CA27 CA34 CB14 CB20

FA06 FB09 GA10 GC07 GC20

HA26

5F049 MA20 MB08 NB05 RA02 SE04

SE05 TA11 TA13 WA03

5F088 AA11 AB11 BB03 EA04 FA04

FA05 GA02 JA11 JA13 LA03